Graphène et fluorographène par exfoliation de graphite fluoré : applications électrochimiques et propriétés de surface

Michael Herraiz

▶ **To cite this version:**

Michael Herraiz. Graphène et fluorographène par exfoliation de graphite fluoré : applications électrochimiques et propriétés de surface. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2018. Français. NNT : 2018CLFAC094 . tel-02388609

HAL Id: tel-02388609

https://theses.hal.science/tel-02388609

Submitted on 2 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U.

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°XXX

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par

Michael HERRAIZ

Master Recherche

Graphène et fluorographène par exfoliation de graphite fluoré : applications électrochimiques et propriétés de surface

Soutenance réalisée le 6 Novembre 2018

Rapporteurs	Mme Christine VAUTRIN-UL, *Professeur – ICMN, Université d'Orléans*
	Mme Claire HEROLD, *Directrice de recherche – CP2S, Université de Nancy*
Examinateurs	M. Stéphane CAMPIDELLI, *Directeur de recherche – CEA, Université de Paris-Saclay*
	M. Marc DUBOIS, *Directeur de thèse - Professeur - ICCF, Université Clermont Auvergne*
	M. Nicolas BATISSE, *Maitre de conférences – ICCF, Université Clermont Auvergne*
Invitée	Mme Samar HAJJAR-GARREAU, *Ingénieur – IS2M, Université de Mulhouse*

Sommaire

Introduction générale 11

Chapitre 1 : Etude bibliographique 17

1 Le graphène, un matériau révolutionnaire 21

1.1 Structure cristallographique et électronique du graphène 22

1.2 Nomenclature pour les matériaux 2D carbonés 24

1.3 Propriétés physico-chimiques du graphène 24

1.3.1 Propriétés mécaniques 24

1.3.2 Propriétés électroniques 25

1.3.3 Propriétés optiques 26

1.3.4 Propriétés thermiques 26

1.4 Méthodes de préparation du graphène 27

1.4.1 Exfoliation micromécanique 28

1.4.2 Croissance supportée par un substrat 29

1.4.2.1 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) 29

1.4.2.2 Croissance épitaxiale à partir de carbure de silicium SiC 30

1.4.3 Exfoliation de précurseurs graphitiques 30

1.4.3.1 A partir de graphite 30

1.4.3.2 A partir de composés d'intercalation du graphite 33

1.4.3.3 A partir d'oxydes de graphite 35

1.4.4 Développement de méthodes assistées laser 36

1.5 Principales applications possibles du graphène 39

1.5.1 Matériau d'électrode de dispositifs de stockage de l'énergie 40

1.5.2 Propriétés de surface /barrière 42

2 Vers l'obtention de fluorographène par exfoliation 43

2.1 Propriétés physico-chimiques du fluorographène 44

2.2 Fluoration de précurseurs graphitiques 45

2.2.1 Réactivité du graphite/graphène par réaction carbone/fluor 46

2.2.2 Méthodes de fluoration 47

2.2.3 Mise-en-évidence du type de liaison C-F 50

2.3 Méthodes d'obtention du fluorographène 53

2.3.1 Par fluoration de graphène 54

2.3.2 Par exfoliation de graphite fluoré 55

2.3.3 Vers des limitations des méthodes de synthèse du fluorographène ? 56

2.4 Principales applications possibles du fluorographène 58

2.4.1 Stockage de l'énergie ... 58
2.4.2 Lubrification / Hydrophobicité ... 59
3 Conclusion générale ... 60

Chapitre 2 : Exfoliation de graphite fluoré par choc thermique ... 72
1. Introduction ... 76
2. Procédé de fluoration appliqué aux matériaux carbonés ... 77
2.1. Identification du composé de départ CF_x idéal ... 77
2.2. Fluoration dynamique des carbones ... 78
2.2.1. Mise en œuvre expérimentale ... 79
2.2.2. Caractérisations physicochimiques des carbones fluorés ... 81
2.2.2.1. Diffraction des rayons X ... 81
2.2.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ... 83
2.2.2.3. Spectroscopie XPS - RMN du solide ... 84
2.2.2.4. Morphologie par microscopie ... 87
2.3. Conclusion sur la fluoration du graphite ... 88
3. Analyse du comportement thermique du graphite hautement fluoré ... 89
3.1. Evolution générale du matériau par analyse thermogravimétrique ... 89
3.2. Evolution de la structure cristallographique par analyse DRX ... 90
3.3. Evolution de la composition chimique par analyse XPS ... 93
3.4. Corrélation des résultats et proposition de montage expérimental ... 95
4. Exfoliation de graphite fluoré par choc thermique ... 96
4.1. Présentation du montage expérimental développé au laboratoire ... 96
4.1.1. Conditions opératoires ... 96
4.1.2. Essai d'exfoliation par choc thermique ... 97
4.2. Propriétés physico-chimiques du matériau issu de l'exfoliation ... 98
4.2.1. Analyse générale de la structure ... 98
4.2.2. Détermination du taux de fluoration F/C final ... 99
4.2.3. Preuves de l'efficience de l'exfoliation ... 103
4.3. Conclusion sur le matériau graphénique obtenu par choc thermique ... 108
5. Ouverture de la synthèse de graphène fluoré à d'autres nanocarbones fluorés en tant que précurseurs ... 109
5.1. Stratégie globale d'exfoliation des nanocarbones fluorés ... 109
5.1.1. Précurseurs intéressants et leur méthode de fluoration ... 111
5.1.2. Caractérisation des divers nanocarbones fluorés exfoliés ... 112
5.2. Conclusion sur les matériaux obtenus par choc thermique ... 117
6. Conclusion générale sur l'exfoliation thermique ... 118

Chapitre 3 : Exfoliation de graphite fluoré par voie électrochimique pulsée 124

1. Introduction 128
2. Procédé de fluoration appliqué au précurseur graphitique 129
   2.1. Choix du matériau carboné de départ 130
   2.2. Fluoration statique du graphite 131
      2.2.1. Mise en œuvre expérimentale 131
      2.2.2. Cinétique de fluoration et détermination du rapport F/C 132
      2.2.3. Caractérisations physicochimiques des carbones fluorés 136
         2.2.3.1. Diffraction des rayons X 136
         2.2.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 138
         2.2.3.3. Spectroscopie RMN du solide 138
         2.2.3.4. Morphologie par microscopie électronique à balayage 140
   2.3. Détermination et optimisation de la stœchiométrie favorable CF_x aux mécanismes d'exfoliation électrochimique 141
      2.3.1. Influence de la fluoration sur les propriétés d'hydrophobicité 141
      2.3.2. Influence de la fluoration sur les propriétés de conductivité 142
      2.3.3. Optimisation des paramètres de fluoration autour d'un ratio F/C cible 143
   2.4. Conclusion sur la fluoration du graphite 146
3. Exfoliation de graphite fluoré par voie électrochimique pulsée 146
   3.1. Présentation du concept et montage expérimental développé au laboratoire 146
      3.1.1. Faisabilité d'exfoliation électrochimique de graphite fluoré 147
         3.1.1.1 Application d'une tension continue 150
         3.1.1.2 Application d'une tension pulsée 151
      3.1.2. Optimisation des conditions opératoires 154
      3.1.3. Corrélation de la réduction des liaisons C-F en fonction de la fluoration 156
   3.2. Propriétés physico-chimiques du matériau issu de l'exfoliation 157
      3.2.1. Analyse générale de la structure 157
      3.2.2. Preuves de l'efficience de l'exfoliation 158
   3.3. Conclusion sur le matériau graphénique obtenu par voie électrochimique pulsée 162
4. Première évaluation du comportement électrochimique des matériaux dans un composite HDL/Graphène 163
   4.1. Présentation générale des hydroxydes doubles lamellaires 164
   4.2. Méthode et protocole de synthèse utilisés pour la phase HDL 165
   4.3. Développement d'une méthode d'élaboration de composites HDL@Graphène par dépôt électrophorétique 167
   4.4. Premiers tests électrochimiques du composite 170
5. Conclusion générale sur l'exfoliation électrochimique 172

Chapitre 4 : Exfoliation de graphite fluoré par voie laser femtoseconde 179
1 Introduction 183
2 Développement du dispositif expérimental laser 184
4 Exfoliation de graphite fluoré par laser sous atmosphère gazeuse 186
4.1 Essais préliminaires sur graphite – Intérêt du fluor 186
4.2 Rappels sur le précurseur fluoré utilisé 187
4.3 Irradiation laser à basse puissance 187
4.3.1 Hypothèse sur l'interaction laser/graphite fluoré 188
4.3.2 Mise en évidence du phénomène de réduction 188
4.3.3 Analyse de la surface après irradiation 191
4.4 Irradiation laser à moyenne puissance 194
4.4.1 Etude de l'ablation et proposition de mécanisme 194
4.5 Vers une orientation préférentielle du graphite fluoré ? 197
4.5.1 Essais d'exfoliation en position transversale 198
4.5.2 Analyse physico-chimique du matériau obtenu 200
4.5.2.1 Appréciation de la chimie de surface 200
4.5.2.2 Mise en avant de l'exfoliation 202
4.5.3 Etude du résultat de l'exfoliation sous différentes atmosphères gazeuses 206
4.6 Stratégie d'exfoliation de graphite hautement fluoré pulvérulent 209
4.6.1 Premiers essais et limites de l'expérience 209
4.6.2 Description et détournement d'une méthode de structuration assistée laser . 211
4.6.3 Analyse du matériau obtenu par la méthode LIFT 214
5 Conclusion générale sur l'exfoliation par laser femtoseconde 216
6 Discussion et comparaison des méthodes d'exfoliation de graphite fluoré 218
Références 224

Conclusion générale 227

Annexes 235
1 Annexe 1 : Techniques de caractérisation 237
1.1 Spectroscopie RMN du solide 237
1.1.1 Généralités 237
1.1.2 La théorie 238
1.1.2.1 Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay ou FID) 240
1.1.2.2 La relaxation de l'aimantation nucléaire 241
1.1.2.3 Le temps de relaxation longitudinale T_1 (spin-réseau) 241
1.1.2.4 Le temps de relaxation transversale T_2 (spin-spin) 241
1.1.3 Les séquences RMN 243
1.1.3.1 La séquence « simple » 243

1.1.3.2 La séquence de saturation-récupération 243
1.1.3.3 La séquence d'écho solide 244
1.1.3.4 La séquence CP-MAS 244
1.1.4 L'enregistrement des spectres RMN ^{19}F 245
1.2 Spectroscopie XPS 246
1.2.1 Le principe 246
1.2.2 L'influence de la structure et de l'environnement chimique 247
1.3 Spectroscopie RAMAN 248
1.3.1 Principe 248
1.3.2 Applications 249
1.3.3 Spécifications 249
1.4 Spectroscopie Infrarouge à Tranformée de Fourier (IRTF) 249
1.5 Microscopie MEB 250
1.5.1 Le principe 250
1.5.2 L'enregistrement des images MEB 252
2 Annexe 2 : Exfoliation par choc thermique 253
2.1 Analyses XPS pour les quatre éléments présents au sein du matériau CT-650 253
2.2 Mise en evidence du changement des positions en fonction de la compensation via un canon à électrons 254
3 Annexe 3 : Exfoliation par voie électrochimique pulsée 255
4 Annexe 4 : Exfoliation par voie laser femtoseconde 256
4.1 Exfoliation de graphite fluoré par laser sous liquide 256
4.1.1 Principe de l'ablation laser en phase liquide (PLAL) 256
4.1.2 Rappels sur le précurseur fluoré utilisé 258
4.1.3 Essais d'exfoliation sous flux d'eau 258
4.1.4 Propriétés physico-chimiques du matériau issu de l'exfoliation 259

Introduction générale

S'il y a un matériau qui fait parler de lui depuis quelques années pour ses propriétés exceptionnelles, c'est bien le graphène. Matériau bidimensionnel se présentant sous la forme d'une feuille d'atomes de carbone disposés en nid d'abeille, il est présent à l'état naturel dans le graphite. En 1947, l'existence du graphène a été théorisée par Philip Wallace[1] mais il a fallu attendre 2004 pour qu'il soit isolé pour la première fois par André Geim et Konstantin Novoselov[2], leur valant en 2010 le Prix Nobel de Physique pour cette découverte.

En combinant ses propriétés exceptionnelles à la fois mécaniques, électriques, ou thermiques, le graphène a ouvert la voie à de nouvelles perspectives dans des domaines aussi variés que l'électronique ou le stockage de l'énergie, et se trouve être, à l'heure actuelle, un des matériaux les plus étudiés.

Le graphène a été rapidement qualifié de matériau du futur et un très grand nombre de méthodes visant à produire ce matériau a été développé afin de l'intégrer dans des applications multiples. La voie la plus couramment utilisée pour produire le « graphène » à grande échelle à partir du graphite nécessite une première étape d'oxydation du graphite naturel, suivie d'une réduction chimique ou thermique. Le graphite oxydé (GO) anciennement appelé oxyde graphitique, ou oxyde de graphite, devient isolant électronique suite à la destruction de son système π-conjugué et permet des suspensions stables dans l'eau. Par contre, le GO contient des groupements oxygénés très variés à la surface des feuillets, mais aussi sur leurs bords, ce qui impose une étape de réduction chimique ou thermique ultérieure afin que le graphène issu de l'exfoliation du graphite oxydé retrouve de bonnes propriétés de conduction électronique notamment. L'idée du présent travail réside dans l'utilisation d'un précurseur original, alternatif au GO, toujours classé comme composé d'intercalation covalent du graphite mais possédant une chimie de surface mieux maitrisée : le graphite fluoré, noté GF. Le greffage covalent d'atomes de fluor dans la structure graphitique conduit à la formation de liaisons C-F uniquement dans le plan carboné et de groupements CF_2 voire CF_3 sur les bords et les défauts de structure. Cette simplification de la chimie du précurseur, en termes de diversité mais aussi de combinaisons structurales possibles (les modèles de GO sont significativement plus nombreux que pour GF), s'accompagne d'une stabilité accrue comparée à celle du graphite oxydé et, par conséquent, d'un impact sur la seconde étape de réduction. Il était nécessaire d'envisager différentes voies d'exfoliation, thermique comme méthode de référence, électrochimique et assistée par laser femtoseconde avec comme possible opportunité la simultanéité de l'exfoliation et de la réduction. Partant du constat que le fluorographène connait un essor plus modéré que le graphène en raison des difficultés à le synthétiser et le mettre en forme, un effort de compréhension et de rationalisation des mécanismes d'exfoliation du GF devait être consenti.

Une attention particulière a été portée à la préparation par fluoration des différents précurseurs pour obtenir des composés les plus adéquats possibles pour l'exfoliation. Il est raisonnable de penser d'une répartition homogène des atomes de fluor dans la matrice carbonée favorisera l'exfoliation par affaiblissement des interactions de van der Waals entre les feuillets. Outre la synthèse de matériaux graphéniques les plus aboutis possible en termes de nombre de feuillets, fonctionnalisés ou non, la finalité de ce travail réside dans la démonstration de l'intérêt de la présence de fluor dans le précurseur et son devenir au sein de la matrice carbonée.

Le présent travail sera logiquement articulé selon les trois voies d'exfoliation. Dans le premier chapitre, le contexte de la thèse est présenté grâce à un état de l'art du graphène en général, ce matériau révolutionnaire qui a marqué le début du XXIème siècle de par ses propriétés intrinsèques remarquables, basculant potentiellement la plupart des technologies dans une nouvelle ère. En passant en revue les différentes méthodes d'obtention, il s'agira de conforter l'idée que le graphite fluoré peut s'imposer comme un sérieux concurrent à l'oxyde de graphite, avec une chimie de surface mieux maitrisée, et induisant des modifications des propriétés physico-chimiques pouvant être intéressantes pour certaines applications. C'est ainsi que seront présentés des analogues à l'oxyde de graphène, appelés graphène fluoré et fluorographène.

Le second chapitre traitera de la fluoration d'un graphite hautement cristallisé (HOPG) avec pour objectif l'obtention d'un précurseur le plus fluoré possible, tangentant une stœchiométrie de type CF_1. L'application d'une méthode de fluoration dynamique a été choisie afin de favoriser la diffusion des atomes de fluor jusqu'au cœur de la matrice carbonée, relativement massive, et ainsi atteindre l'empilement (FCF/FCF) désiré. Ce chapitre posera la méthodologie de quantification du taux de fluoration et de caractérisation, de la force de liaison et des propriétés physico-chimiques, en particulier la stabilité thermique. Les données collectées serviront pour comprendre les mécanismes d'exfoliation par choc thermique, voie servant de référence à ce travail.

Le troisième chapitre s'articulera autour du développement d'une méthode d'exfoliation de graphite fluoré en milieu liquide, par un procédé électrochimique. Cette méthode étant connue pour le graphite, voire pour l'oxyde de graphite, en tant que matériau d'électrode, l'innovation réside ici dans la présence de fluor et l'adaptation nécessaire du protocole expérimental pour contrer le caractère hydrophobe et isolant électronique des GF. Un graphite plus flexible sera considéré car plus adapté à la quantité d'expériences mais aussi à la mise-en-forme.

Le dernier chapitre relatera une étude totalement novatrice, basée sur la versatilité de l'interaction entre une source laser femtoseconde infrarouge et le graphite fluoré. La conception du dispositif laser/station de microfabrication, mais aussi le développement d'équipements secondaires sera décrite. Les potentialités qu'offre cette source d'énergie vis-à-vis de graphite fluoré seront démontrées. Il s'agit de composer avec l'anisotropie du précurseur et l'analyse bibliographique sur les différentes techniques laser a laissé entrevoir la possibilité d'adapter une méthode bien connue, à savoir la méthode LIFT, pour s'affranchir de l'anisotropie et même d'en tirer profit. Il conviendra de terminer ce chapitre par une comparaison détaillée des différentes voies d'exfoliation du point de vue des matériaux formés et des potentialités. Ces éléments seront repris synthétiquement dans la conclusion et mis en perspective.

1. Wallace, P.R., *The band theory of graphite.* Physical Review, 1947. **71**(9): p. 622-634.
2. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films.* Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1 Le graphène, un matériau révolutionnaire 21
1.1 Structure cristallographique et électronique du graphène 22
1.2 Nomenclature pour les matériaux 2D carbonés 24
1.3 Propriétés physico-chimiques du graphène 24
1.3.1 Propriétés mécaniques 24
1.3.2 Propriétés électroniques 25
1.3.3 Propriétés optiques 26
1.3.4 Propriétés thermiques 26
1.4 Méthodes de préparation du graphène 27
1.4.1 Exfoliation micromécanique 28
1.4.2 Croissance supportée par un substrat 29
1.4.2.1 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) 29
1.4.2.2 Croissance épitaxiale à partir de carbure de silicium SiC 30
1.4.3 Exfoliation de précurseurs graphitiques 30
1.4.3.1 A partir de graphite 30
1.4.3.2 A partir de composés d'intercalation du graphite 33
1.4.3.3 A partir d'oxydes de graphite 35
1.4.4 Développement de méthodes assistées laser 36
1.5 Principales applications possibles du graphène 39
1.5.1 Matériau d'électrode de dispositifs de stockage de l'énergie 40
1.5.2 Propriétés de surface /barrière 42

2 Vers l'obtention de fluorographène par exfoliation 43
2.1 Propriétés physico-chimiques du fluorographène 44
2.2 Fluoration de précurseurs graphitiques 45
2.2.1 Réactivité du graphite/graphène par réaction carbone/fluor 46
2.2.2 Méthodes de fluoration 47
2.2.3 Mise-en-évidence du type de liaison C-F 50
2.3 Méthodes d'obtention du fluorographène 53
2.3.1 Par fluoration de graphène 54
2.3.2 Par exfoliation de graphite fluoré 55
2.3.3 Vers des limitations des méthodes de synthèse du fluorographène ? 56
2.4 Principales applications possibles du fluorographène 58
2.4.1 Stockage de l'énergie 58
2.4.2 Lubrification / Hydrophobicité 59

3 Conclusion générale 60

1 Le graphène, un matériau révolutionnaire

Synthétiser du graphène ? Rien de plus « simple » !

Munissez-vous d'un crayon à papier, et esquissez quelques lignes sur une feuille : beaucoup l'ignore, mais vous venez probablement de « synthétiser » l'un des matériaux les plus en vue de la recherche actuelle, à savoir le graphène. Le graphène est l'unité élémentaire constituant le graphite, élément composant des mines de crayons qui, avec le diamant, est l'une des deux variétés allotropiques courantes du carbone à l'état naturel. Ces deux allotropes du carbone, élément clé du vivant et de la matière organique, sont connus depuis longtemps.

Le diamant est un cristal de carbone, où chaque atome est lié par des liaisons covalentes à ses quatre voisins les plus proches, formant ainsi un tétraèdre (carbone hybridé sp^3). Quant à lui, le graphite est structurellement très différent. Il présente une structure lamellaire, où les plans monoatomiques sont liés entre-eux par des interactions faibles (interactions de van der Waals). Chaque feuillet est constitué d'un réseau d'hexagones de carbone (similaire à une molécule de benzène) ; chaque atome de carbone est lié de manière covalente à trois voisins dans le plan (carbone hybridé sp^2). Au cours des dernières décennies, le graphite a connu un regain d'intérêt avec les études sur de nouvelles formes de carbone. La **Figure 1** reprend les trois principales variétés allotropiques de (nano)carbones où le graphène peut être considéré comme une brique élémentaire., à savoir les fullerènes C_{60}, les nanotubes de carbone monoparois et le graphite.

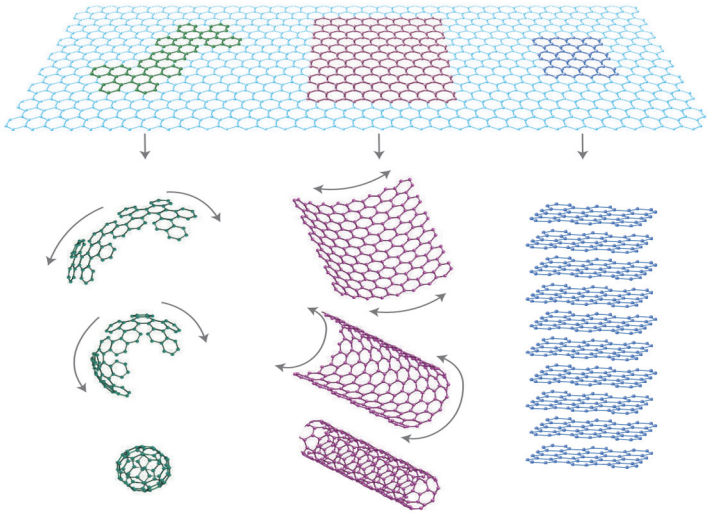


Figure 1 – Le graphène, pièce maitresse à deux dimensions dans l'assemblage de matériaux carbonés tels que les fullerènes (0D) par replis du feuillet, les nanotubes par enroulement ou le graphite par empilement [1]

La première variété, à savoir les fullerènes, a été découverte en 1985 par Kroto et al. [2], ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996. Ces molécules, avec notamment le fameux C_{60} en forme de ballon de football (« buckyball »), peuvent être assimilées à des feuillets de graphène roulés en boule, comme démontré sur la figure ci-dessus. Pour former la cage carbonée, α hexagones doivent être remplacés par des pentagones (α=12 pentagones pour 20 hexagones et 25 hexagones pour respectivement C_{60} et C_{70}). La courbure ainsi créée induit un changement d'hybridation partiel de certains carbones vers sp^3, contrairement au graphène. Ne possédant aucune dimension caractéristique de par leur morphologie sphérique, ou quasi-sphérique (C_{70}), de telles structures voient leur dimensionnalité nulle (0D). Quelques années plus tard, Iijima identifiait les nanotubes de carbones produits par un arc de décharge entre deux électrodes de carbone, et assimilait les objets à des plans de graphène enroulés en tubes unidimensionnels (1D) [3]. Dans cette famille de structures hexagonales, il manquait toujours un membre primordial : le monofeuillet de graphène isolé (2D).

Avant même de rentrer dans le vif du sujet avec les méthodes d'obtention de graphène, mais aussi l'apport de la fluoration dans la modularité des propriétés physico-chimiques, il semble nécessaire d'explorer les propriétés intrinsèques qui rendent ce matériau si incontournable.

1.1 Structure cristallographique et électronique du graphène

Le graphène est désigné par un plan d'atomes de carbone hybridés sp^2, selon une structure bidimensionnelle hexagonale semblable à celle d'un nid d'abeilles. Contrairement aux idées perçues intuitivement, tous les atomes de carbone constitutifs ne sont pas équivalents : il existe en réalité deux types d'atomes, dénotés A (●) et B (●) au sein de la maille élémentaire, visibles sur la **Figure 2**. Les atomes A possèdent leurs plus proches voisins à 0°, 120° et 240°, alors que pour les atomes B, les voisins sont à 60°, 180° et 300°. En d'autres termes, chaque atome est entouré par 3 atomes de nature différente.

A la vue de ces règles, le graphène est composé de deux types de réseaux de Bravais hexagonaux, décalés d'une distance de 1,42 Å, la distance carbone-carbone dans un système sp^2-sp^2. Cette distance correspond à la moyenne pondérée entre la longueur d'une liaison C-C simple (1,47 Å) et double (1,35 Å). La combinaison des orbitales atomiques forme à la fois des bandes liantes et antiliantes en termes de structure électronique. L'électron célibataire résiduel, présent au sein de l'orbitale $2p_z$ de chaque atome, va induire des recouvrements π et π*.

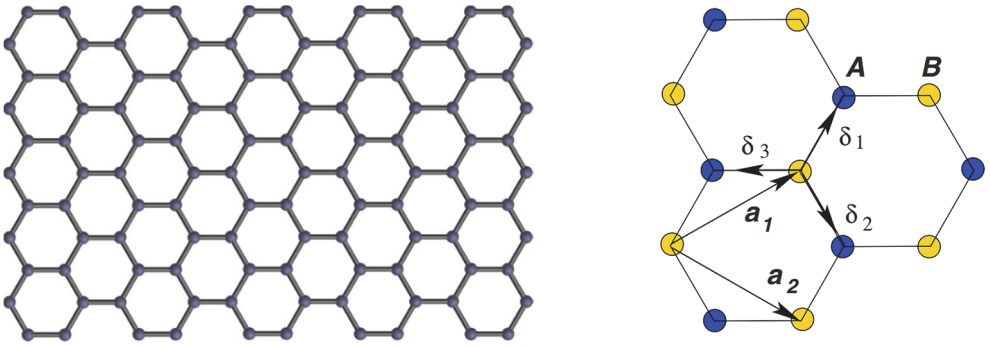


Figure 2 – (a) Représentation d'une monocouche de graphène, en nid d'abeille, et (b) schématisation des réseaux de Bravais hexagonaux pour les deux types d'atomes A et B, de vecteurs a_1 et a_2 [4]

Néanmoins, la synthèse de graphène peut aussi être le siège de défauts structuraux au niveau de l'arrangement des atomes. Banhart et al. ont révélé la nature des différentes anomalies d'arrangement atomique possibles que l'on peut retrouver au sein de plans de graphène [5].

Dans la plupart des cas de vacances atomiques, les atomes hybridés sp^2 forment différentes variétés de polygones, allant bien évidemment de l'hexagone de base à d'autres formes (pentagone et heptagone dans le cas de défauts de Stone-Wales [6] notamment). Ces cycles « exotiques » vont donc jouer un rôle sur la morphologie du feuillet, notamment sur la courbure de certaines zones du plan. La **Figure 3** reprend quelques arrangements atomiques, intervenant dans le plan uniquement. Dans certains cas, un atome de carbone supplémentaire peut venir jouer les « trouble-fêtes », venant former des liaisons supplémentaires et induire des appendices 3D sur les feuillets, ce qui implique la présence de carbones sp^3 inclus dans le plan.

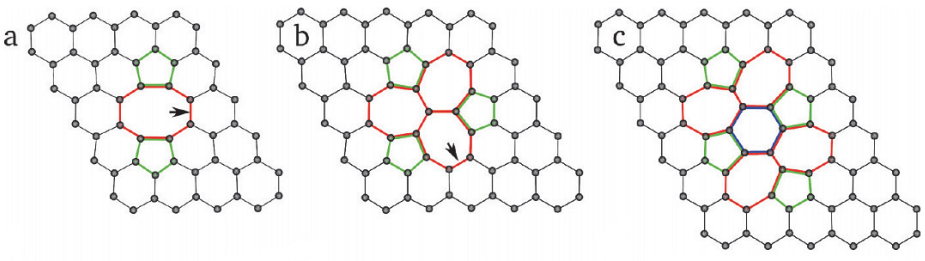


Figure 3 – Structures atomiques de reconstruction de vacances doubles dans un plan de graphène, obtenues par modélisation Density Functional Theory (DFT) [7]

Ces défauts ont bien évidemment une forte influence sur les propriétés physico-chimiques des plans de graphène, ultérieurement présentées. De plus, les liaisons pendantes formées durant la synthèse s'avèrent être des sites relativement intéressants pour exalter la réactivité chimique, et ainsi former des liaisons C-F dans notre cas.

1.2 Nomenclature pour les matériaux 2D carbonés

L'engouement important sur la synthèse de graphène est bien évidemment corrélé aux propriétés remarquables qu'offre ce matériau mais il n'est pas rare de voir des publications sur une synthèse de graphène annoncée, mais basée sur des oxydes de graphène ou graphite. Les méthodes de préparation aboutissent le plus souvent sur des empilements de plusieurs plans de graphène, avec une nature chimique réelle souvent ambiguë selon le procédé, du fait de la complexité d'obtention d'un feuillet isolé.

Ces confusions sont telles que l'équipe éditoriale internationale du journal *Carbon* a récemment décidé de proposer une nomenclature propre aux matériaux bidimensionnels à base de carbone [8]. Après avoir exposé plusieurs principes de base à respecter pour l'appellation, comme la cristallinité ou la dimension latérale, ils ont défini la plupart des expressions relevées dans la littérature, comme :

- « *Graphene* » : un plan monoatomique hexagonal de carbones sp^2, en suspension ou isolé sur un substrat, de taille variable ;
- « *Graphene layer* » : un plan monoatomique hexagonal de carbones sp^2, inclus dans une structure, à trois dimensions ou non ;
- « *Few-layer graphene (FLG)* » : un empilement de 2 à 5 feuillets de graphène, bien définis, que l'on peut retrouver dans des films ;
- « *Multi-layer graphene (MLG)* » : un empilement de 2 à 10 feuillets de graphène.

Le large panel de matériaux graphéniques que l'on retrouve dans la littérature constitue donc autant de matériaux possédant des propriétés physico-chimiques diverses, notamment en termes de conductivité électronique pour des oxydes de graphène réduits ou de transmission optique.

1.3 Propriétés physico-chimiques du graphène

Malgré le fait que la production de graphène en large quantité reste difficile à mettre en place à l'échelle industrielle, les nombreux dérivés graphitiques/graphéniques utilisés ne permettent pas d'atteindre des performances aussi exceptionnelles que celles du graphène.

1.3.1 Propriétés mécaniques

Le réseau en nid d'abeilles d'atomes hybridés sp^2 confère au graphène de remarquables propriétés mécaniques, qui lui valent de nombreuses utilisations en tant que renforts dans des composites inorganiques/organiques [9]. Plusieurs groupes de recherche ont eu recours à la Microscopie à Force Atomique (AFM) pour étudier les propriétés mécaniques du graphène, grâce à un procédé de nano-indentation. Des essais sur des graphènes possédant peu de

feuillets (FLG) ont montré des modules d'Young de l'ordre de 0,5 TPa [10, 11]. Au même moment, Lee et al ont reporté un module d'Young de 1 TPa, associé à une résistance à la rupture de 130 GPa, pour un monofeuillet dépourvu de défauts [12].

Sa capacité à se fléchir aisément rend ce matériau relativement intéressant pour des applications portables en électronique, notamment pour réaliser des films conducteurs à base de graphène [13]. Les travaux sur la confection de papier conducteur se sont intensifiés, mettant en avant l'oxyde de graphène pour des raisons de quantités disponibles [13-15]. Néanmoins, cette flexibilité est dépendante de l'épaisseur du film, i.e. du nombre de feuillets empilés lors de l'assemblage 3D et donc aussi du nombre de particules déposées dans l'épaisseur (distinction du nombre de feuillets par particule et du nombre total de feuillets) [11].

1.3.2 Propriétés électroniques

Comme on peut le voir sur la **Figure 4**, les bandes de conduction et de valence sont en contact au niveau de Fermi, à 6 reprises (points K). De ce fait, le graphène peut être assimilé à un semi-conducteur, mais aussi à un semi-métal. En effet, sa densité électronique au niveau de Fermi est nulle, même si les deux bandes sont en contact à certains points, synonyme de gap nul entre les deux. Cette structure en cônes implique un comportement relativiste des porteurs de charge au sein du plan carboné, et confère au graphène une propriété quantique particulière : l'effet Hall à température ambiante [16].

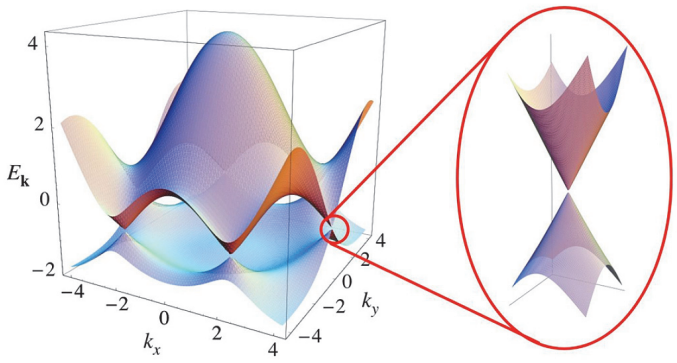


Figure 4 - Dispersion électronique du graphène, avec 6 points discrets (K) de contact entre les bandes de conduction et de valence [4]

Souvent désigné comme « semi-conducteur à gap nul », le graphène présente des porteurs de charge relativement mobiles, puisqu'aucune barrière énergétique n'est à franchir entre les deux continuums d'énergie. Ainsi, la mobilité des électrons observée dépend tout de même de la température, suggérant une valeur maximale à température ambiante, de l'ordre de 200 000 cm^2/Vs dans le cas de graphène monocouche quasi-parfait [17, 18].

Néanmoins, le comportement électronique du graphène peut être perturbé, ou bien ajusté par une approche volontaire, par une concentration modulable de paires électrons-trous, agissant sur le gap de la structure électronique. En effet, la recombinaison vient interférer dans la conduction, avec une ouverture du gap, ce qui limite la mobilité des porteurs de charge, notamment par un phénomène de diffusion. Par exemple, Wang et al ont dopé des nanorubans de graphène par formation de liaisons covalentes C-N afin d'ouvrir le gap de la structure électronique, et ainsi permettre la transposition du matériau au sein de transistor à effet de champ [19].

1.3.3 Propriétés optiques

Il est nécessaire de noter que l'une des propriétés remarquables du graphène est sa transparence quasi-totale. En effet, une monocouche absorbe seulement 2,3%, i.e. transmet 97,7% de la lumière blanche, ce qui rend ce matériau très apprécié dans le domaine des substrats conducteurs transparents [20].

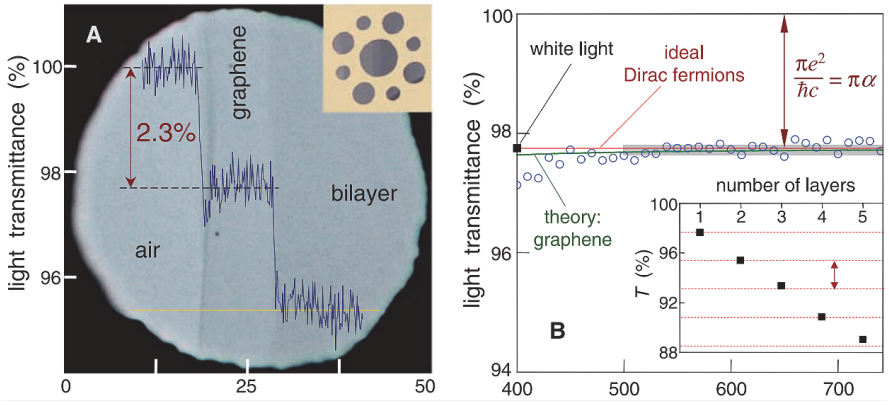


Figure 5 – (A) Photographie d'une ouverture de 50 µm de diamètre, partiellement recouverte par une monocouche de graphène, ainsi qu'une bicouche, et (B) Transmission de la lumière en fonction de la longueur d'onde et du nombre de couches

Nair et al. ont montré que la transmission de la lumière diminuait de 2,3% pour chaque feuillet de graphène supplémentaire, information qui permet, théoriquement, de remonter au nombre de feuillets constitutifs d'un échantillon [21].

1.3.4 Propriétés thermiques

Comme la densité des porteurs d'un graphène non-dopé est relativement faible, la contribution de la mobilité électronique à la conductivité thermique est donc négligeable. Celle-ci, notée κ, est alors dominée par le transport des phonons du réseau.

Avec une valeur de conductivité thermique simulée par dynamique moléculaire à température ambiante avoisinant les 6500 W/mK [22], la spectroscopie Raman a permis de

déterminer une valeur physique de 5000 W/mK pour un feuillet suspendu [23]. Avec une approximation sur le refroidissement par l'air environnant négligeable devant la température intrinsèque durant l'analyse, le laser induit des effets de vibration sur les liaisons, et donc un déplacement Raman de la bande G propre à la température du matériau [24]. D'autres études ont été menées via cette méthode, mais en utilisant des procédés de synthèse de graphène différents, notamment par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [25], ou des substrats de nature chimique différente [26].

1.4 Méthodes de préparation du graphène

Depuis sa découverte, le marché des applications potentielles du graphène s'est renforcé, de par le développement de nouvelles techniques de production, permettant d'atteindre un panel de composés ayant des propriétés, mais aussi un rapport qualité/prix, bien spécifiques à l'utilisation ultérieure visée.

Le diagramme en **Figure 6** reprend les quelques méthodes « historiques » les plus courantes de production de graphène, qui seront ensuite développées dans cette étude bibliographique. Le classement ci-dessous tient compte de critères physico-chimiques, tels que la pureté ou la forme, et détermine 3 catégories de matériaux sous-jacentes. Selon l'application, les composés peuvent être du :

- graphène défectueux ou graphène fonctionnalisé réduit sous forme de flocons, utilisables pour des applications nécessitant une grande quantité (enduits/revêtements [27, 28], stockage de l'énergie [29, 30], …) ;

- graphène plan peu défectueux proposant un bon compromis qualité/quantité, avec des propriétés suffisantes, notamment en termes de conductivité, mais pour l'incorporation dans des nanocomposites pour des applications mécaniques [31] ;

- graphène plan structurellement parfait pour des applications en électronique [32, 33].

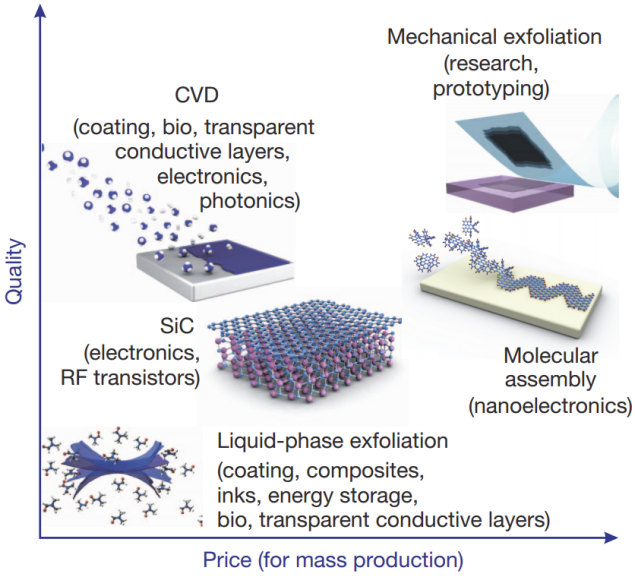


Figure 6 – Représentation des principales méthodes de production de graphène proposée par Novoselov, en fonction du rapport qualité/prix souhaité pour l'application visée [34]

Cette représentation est non exhaustive, tant l'évolution des protocoles menant à la synthèse de ce matériau révolutionnaire pour de nombres applications potentielles est permanente.

1.4.1 Exfoliation micromécanique

Les prémisses de l'exfoliation de graphite pour la synthèse de graphène par exfoliation micromécanique ont été fournies par Ruoff et al., soulignant l'importance d'exploiter ce matériau pour l'intégrer dans une grande variété d'applications [35, 36].

Néanmoins, les physiciens ayant senti l'intérêt d'isoler ce matériau aux propriétés exceptionnelles, Novoselov et Geim, ont réussi à isoler une monocouche de carbone [37]. Pour cela, l'opération consistait à appliquer un ruban adhésif sur un graphite cristallisé type HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), et à venir arracher les couches de graphène supérieures de la surface. La répétition de cette étape sur les plans isolés par le scotch a mené le groupe de chercheurs à un plan unique de graphène, caractérisé par Microscopie Electronique à Transmission (MET).

Cette méthode permet d'obtenir un graphène de haute qualité, structuralement mais aussi électroniquement, avec des tailles caractéristiques de l'ordre de la centaine de microns. Néanmoins, elle reste complexe et fastidieuse à mettre en place, ce qui lui vaut une application au sein de la recherche fondamentale, davantage que dans la production à l'échelle industrielle.

1.4.2 Croissance supportée par un substrat

1.4.2.1 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt par CVD est une méthode de fabrication de couches minces par décomposition d'une espèce gazeuse à haute température, en présence d'un substrat métallique. La plupart de la recherche actuelle sur la croissance de graphène par CVD est basée sur des substrats de cuivre, en raison de son coût mais aussi des caractéristiques obtenues en termes de cristallinité [38-40]. De plus, le cuivre possède un pouvoir de solubilité du carbone très faible, ce qui permet d'avoir, même à haute température, une dissolution de carbone dans le volume de cuivre négligeable.

Cette solubilité est un facteur important, puisque la synthèse de graphène par croissance sur substrat métallique peut aussi se faire par précipitation. En effet, à la différence de la CVD, ce procédé est basé sur une faible solubilité du carbone (quelques % atomiques) au sein d'une matrice métallique à haute température. Les espèces gazeuses carbonées vont venir diffuser sur l'extrême surface du substrat, avant de venir re-précipiter lors du refroidissement. La diminution de solubilité avec la température va donc induire un phénomène de précipitation en surface, avec un arrangement des atomes de carbone sous forme de graphène. Que ce soit sur des substrats de Cobalt ou de Palladium, les feuillets obtenus sont bien cristallisés, avec un contrôle du nombre de couches complexe, mais de plus en plus maitrisé [41].

La réactivité du gaz source en carbone vis-à-vis du substrat est induite par la présence de sites de nucléation, sites réactionnels par excellence pour débuter une croissance de couche mince. Malgré des protocoles de recuit ou de traitements plasma appliqués aux surfaces avant dépôt, le précurseur carboné, le plus souvent du méthane ou de l'éthylène, vient s'adsorber sur ces sites, avant de se décomposer en atomes de carbone à haute température (environ 1000 °C). Cette procédure conduit à la formation de domaines multiples, ce qui implique la formation de joints de grains, néfastes à la qualité du graphène.

Cette méthode reste particulièrement bien adaptée à la synthèse d'un plan unique de graphène puisqu'il s'agit d'un phénomène de surface, limitant ainsi l'épaisseur de la taille des feuillets, simples voire doubles dans de rares cas [42]. Des surfaces de l'ordre de 1 cm^2 ont ainsi été obtenues, avec un pourcentage de monofeuillet supérieur à 95 %. De récents travaux ont montré la formation de grains isolés, de longueur caractéristique supérieure à 0,5 mm, sur un substrat de cuivre polycristallin, en agissant sur une densité de nucléations faible [43].

1.4.2.2 Croissance épitaxiale à partir de carbure de silicium SiC

Une autre technique bien connue pour la synthèse de graphène consiste à venir sublimer une couche de silicium sur le plan (0001) d'un cristal de carbure de silicium de structure 6H-SiC [44]. Des feuillets de graphène ont été mis en évidence lorsque cet échantillon était placé dans des conditions de pression variables (de l'ultra-vide jusqu'à la pression atmosphérique), à des températures comprises entre 1100 et 1500 °C pendant plusieurs minutes. La sublimation des atomes de silicium est accompagnée d'une croissance épitaxiale des plans de carbones à la surface, dont le nombre est thermo-dépendant. La cinétique de formation des plans, mais aussi la structure résultante du procédé dépendent à la fois de la pression intra-réacteur mais aussi de l'atmosphère gazeuse [45-48]. Sous atmosphère inerte par exemple (Argon), sous une pression supérieure à 1 bar, la sublimation nécessite une température de 1450-1500 °C, avec des atomes de carbone davantage mobiles pour augmenter la cristallinité du graphène [46]. A contrario, sous un ultra-vide dans le réacteur, la graphénisation se produit à 1100-1200 °C, avec une cristallinité moindre du fait de la faible mobilité des atomes [49, 50]. Initialement, une couche de carbone se forme à l'interface du plan (0001), que l'on peut qualifier de couche tampon, liée de façon semi-covalente avec la couche de silicium [51]. Cette couche, isolante électriquement, influence les propriétés intrinsèques du graphène formé.

Des études ont aussi montré que cette technique pouvait être réalisée sur une face de carbone, appelée $(000\bar{1})$ cette fois-ci, et mener à la synthèse plus rapide de graphène polycristallin [52].

Cette voie de synthèse offre une possibilité non négligeable à l'industrie de l'électronique de développer des systèmes basés sur le graphène. En effet, cette technologie, de films conducteurs uniformes, de taille micro- voire millimétrique, sur des substrats semi-conducteurs ou isolants selon la cristallinité. Néanmoins, le contrôle de l'épaisseur de la couche carbonée ainsi que la surface convertie restent des problématiques à résoudre pour une industrialisation probante de la méthode.

1.4.3 Exfoliation de précurseurs graphitiques

1.4.3.1 A partir de graphite

L'exfoliation de graphite en milieu liquide reste la technique la plus usitée pour synthétiser des particules de graphène, mono- ou multifeuillets. Cette méthode repose sur la génération de dispersions stables dans un solvant après des mécanismes de sonification/cavitation ou encore de mixage mécanique (« shear effect »). En effet, grâce au

phénomène de cavitation induit par les forces hydrodynamiques dans le bain, ces bulles générées dans la porosité vont pénétrer progressivement dans la matrice, et ainsi rompre les liaisons de van der Waals. La délamination progressive des feuillets nécessite d'opérer dans un milieu stabilisateur pour les particules, afin de s'affranchir de toute réagrégation durant le processus.

Concernant le choix d'un solvant pour l'exfoliation de graphite, la propriété intrinsèque fondamentale est la tension de surface de ce dernier. Le but étant d'empêcher le ré-empilement des plans, il faut alors minimiser les interactions solide-solide mais maximiser les interactions solide-liquide pour stabiliser les feuillets isolés, et donc la tension interfaciale entre le solvant et les feuillets de graphène. Après la publication de certaines études sur l'exfoliation et l'isolement de nanotubes de carbone en milieu organique [53-55], Hernandez et al. ont envisagé un scénario similaire pour le graphite, exfolié dans le N-méthylpyrrolidone (NMP) [56], que l'on retrouve le plus souvent dans de telles manipulations. Une fois la sonification réalisée pendant une durée déterminée, il est le plus souvent nécessaire de centrifuger les suspensions, afin d'éliminer les particules n'étant que partiellement exfoliées, et ainsi conserver des dispersions stables. Néanmoins, le rendement in fine de monoplans de carbone reste très faible, de l'ordre de 7-8%. Initialement de taille micrométrique, et relativement fines (< 5 feuillets), un temps de sonification trop important pourrait mener à l'apparition de fractures au sein des particules, mais aussi à une diminution de leur taille [57].

Néanmoins, malgré le fait d'obtenir des concentrations de l'ordre de 1 mg/mL par cette méthode, l'utilisation de solvants toxiques reste tout de même problématique. Il est important d'avoir à l'idée que la récupération du matériau solide nécessite une étape d'évaporation de solvant, à relativement haute température (températures d'ébullition de 202 °C pour la NMP, 153 °C pour le N,N-diméthylformamide (DMF), aussi fréquemment utilisé). La fabrication d'un film, de quelques feuillets (nombre < 5) par exemple, est donc rendue compliquée en raison d'une réagrégation des particules, activée thermiquement. D'autres groupes de recherche ont tenté d'utiliser des solvants relativement moins contraignants, tels que le chloroforme (62 °C de température d'ébullition), mais n'aboutissent pas à des rendements massiques aussi importants que pour NMP ou DMF [58].

Une autre alternative a vu le jour, basée sur des solutions aqueuses de surfactants pour stabiliser les plans de graphène exfoliés. En effet, l'eau ne possédant pas une tension de surface trop importante, adéquate avec celle du graphène, l'exfoliation n'est pas possible. L'idée du surfactant, ou tensioactif, est de profiter des deux caractères de la molécule : la partie hydrophobe va venir interagir avec le graphène, alors que celle hydrophile va pointer vers l'eau environnante. La plupart des travaux font état de l'utilisation du dodécylsulfate

sulfonate de sodium (SDS) ou du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) comme surfactant pour exfolier le graphite [59]. Les feuillets, de taille micrométrique, sont alors encapsulés et stabilisés dans le milieu aqueux. En termes de concentration, Notley a montré que l'ajout progressif de surfactant dans le milieu permettait d'augmenter le rendement, par des phénomènes de changement de tension interfaciale au cours de l'ajout, et d'obtenir jusqu'à 15 mg/mL de concentration [60]. De même que précédemment, une étape finale de centrifugation est nécessaire pour la séparation contrôlée des différents stades d'exfoliation selon leur densité [61].

Plus récemment, les travaux se sont intensifiés sur la compréhension des interactions entre des solvants « exotiques » et le graphène, à savoir les liquides ioniques. Certaines études démontrent la compatibilité entre les deux espèces, permettant d'aboutir à des concentrations de 5 mg/mL de FLG [62]. Malheureusement, les limites de ces études se situent à la fois au niveau du coût de revient du matériau final, mais aussi sur l'élimination complète du liquide ionique à l'interface des particules.

L'exfoliation électrochimique de graphite en milieu aqueux s'avère aussi être un procédé intéressant pour la production de masse de graphène ou de FLGs [63-65]. Cette technique consiste à exfolier du graphite pur, placé dans un milieu aqueux (parfois un liquide ionique [66]), par application d'un potentiel important entre le graphite et une contre-électrode. Hormis l'avantage d'opérer en milieu aqueux, l'application d'un potentiel élevé engendre un phénomène de fonctionnalisation par oxydation du graphite, souvent limité à des sites surfaciques. Le principe d'exfoliation électrochimique repose sur la génération de molécules de gaz à l'interface électrolyte-matériau, formées à partir de l'électrolyse de l'eau aux potentiels appliqués ; ces molécules de solvant vont rapidement s'intercaler dans l'espace interfeuillet puis se décomposer sous forme de gaz, induisant une expansion volumique. Au fur et à mesure de la génération de gaz, des nano- voire microparticules de graphène se détachent de l'électrode de graphite, pour passer en solution. Des études ont montré que le rendement pouvait être augmenté, en combinant l'exfoliation électrochimique avec un chauffage de l'électrolyte [67], ou encore un procédé de sonification simultané afin d'exalter la dispersion dans le milieu [68]. Très récemment, Wang et al. ont émis l'hypothèse que le confinement de l'électrode de graphite favoriserait l'intercalation maximale des molécules d'eau, et donc de gaz, entre les feuillets, améliorant ainsi le rendement de monofeuillet de graphène. Le mécanisme est expliqué dans la **Figure 7** [69].

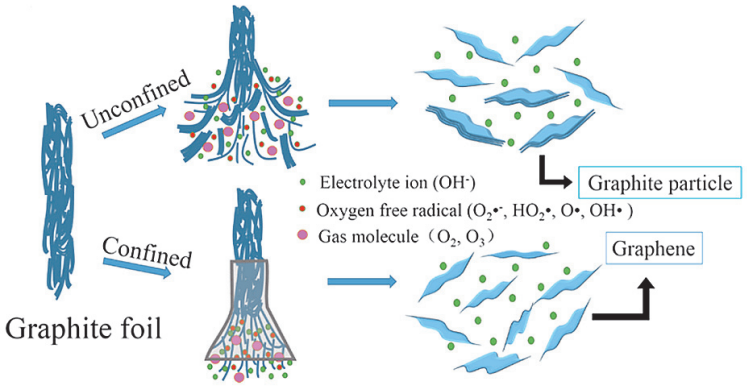


Figure 7 – Illustration du phénomène d'exfoliation par voie électrochimique, en comparant le comportement d'une électrode confinée vis-à-vis d'une électrode brute

Le maintien de l'intégrité de l'électrode, mais aussi des contacts électriques, expliquent l'efficience supérieure grâce au confinement du système.

1.4.3.2 A partir de composés d'intercalation du graphite

L'idée des composés d'intercalation consiste à mettre à profit la structure lamellaire du graphite, pour venir insérer des espèces chimiques diverses, appelées insérats, dans l'espace interfeuillet. L'intercalation est basée sur des réactions d'oxydo–réduction, en jouant sur le caractère amphotère du graphite, à la fois donneur mais aussi accepteur d'électrons.

Dans un composé d'intercalation, ou d'insertion, du graphite, chaque couche interlamellaire n'est pas forcément occupée par des espèces extérieures, il existe plusieurs stades (**Figure 8** pour le cas du potassium). Pour les composés dits de stade 1, les couches de graphène alternent avec les couches d'insérats : ces composés binaires métal-graphite sont caractérisés par une stœchiométrie M-C_8, pour des métaux possédant de grands rayons atomiques, ou M-C_6 pour les plus petits, comme le lithium. Le stade 2 est alors composé de deux plans de graphène successifs, puis une couche intercalante, etc.

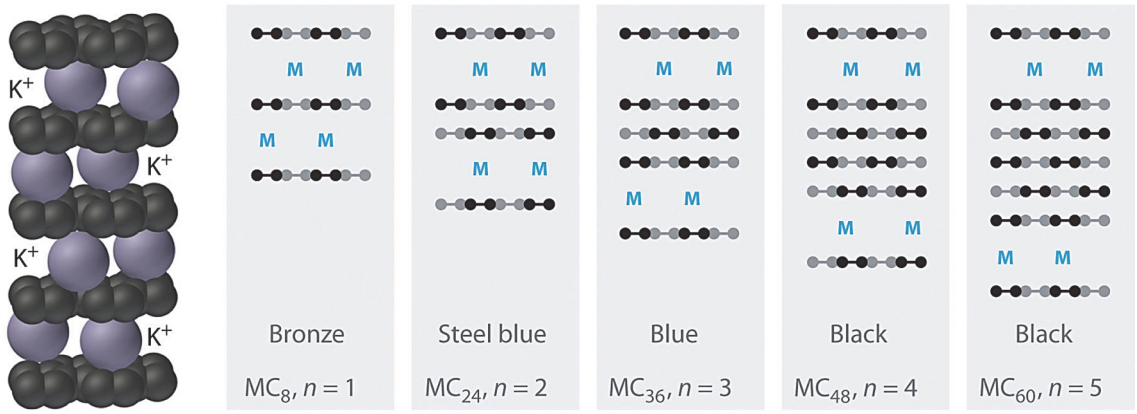


Figure 8 - Modélisation du composé d'intercalation KC_8, avec les différents stades d'intercalation dans le graphite

Dans le cas du composé KC_8, le métal, agissant comme un donneur d'électrons, possède une charge partielle positive à sa surface ; a contrario du graphène dont la charge induite est négative. Ces composés, de par leurs propriétés physico-chimiques remarquables, sont intégrés dans de nombreuses applications : supraconducteurs [70], catalyseurs de polymérisation [71], stockage de l'énergie avec les batteries Lithium-ion [72].

Les composés d'intercalation, souvent à base d'alcalins, peuvent ensuite être exfoliés en profitant des charges de surface pour stabiliser des plans de graphène dans un milieu organique. Catheline et al. ont travaillé sur l'exfoliation du composé KC_8 en milieu organique, et ont montré l'exfoliation quasi-spontanée pour synthétiser des FLGs de taille micrométrique [73, 74]. Néanmoins, la remise à l'air, après évaporation du solvant organique, implique des changements de degré d'oxydation des métaux alcalins, ce qui les rend très sensibles et réactifs.

Une stratégie, une fois ces espèces intercalées, consiste à venir exfolier la matrice, par désintercalation des espèces insérées, et ainsi produire des structures graphitiques expansées. Généralement réalisées à partir d'intercalation d'acides (nitrique, sulfurique), ces structures sont induites par un chauffage rapide, durant laquelle les insérats vont se vaporiser, formant ainsi des poches de gaz. Si la température locale est importante, l'explosion de ces poches va générer une expansion unidirectionnelle irréversible, le long de l'axe z. Des clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) montrent des structures dites « en accordéon », avec un graphite expansé mais avec des feuillets toujours en interaction [75, 76].

Partant d'un graphite pur, ce type de matériau se présente donc comme un possible second intermédiaire pour la synthèse de graphène. En effet, les interactions de van der Waals sont désormais relâchées, avec des distances interfeuillets augmentées, ce qui réduit l'énergie nécessaire pour dissocier les plans, notamment par des procédés de sonification dans des

solvants organiques [77]. Récemment, un groupe de recherche français est parvenu à stabiliser des monofeuillets de graphène dans l'eau, en passant par un intermédiaire KC_8 mis en solution dans un mélange de tétrahydrofurane (THF) et d'eau préalablement dégazée [78].

1.4.3.3 A partir d'oxydes de graphite

Toujours dans une dynamique de production de graphène en grande quantité, les recherches se sont intensifiées sur un précurseur graphitique bien connu : l'oxyde de graphite. Malgré des propriétés optoélectroniques légèrement différentes de celles d'un graphène pur, les oxydes de graphène réduits obtenus par les voies d'exfoliation décrites par la suite offrent un potentiel intéressant.

Historiquement, plusieurs méthodes d'oxydation ont été développées, comme la méthode de Staudenmaier [79] ou encore la plus connue, la méthode Hummers, basée sur des traitements du graphite par de l'acide sulfurique, du nitrate de sodium mais aussi du permanganate de potassium [80]. Le mécanisme d'oxydation n'est pas complètement résolu à ce jour, toutefois, les principales étapes ont pu être appréhendées au fil du temps, notamment par Nakajima [81]. Dans un premier temps, le graphite suit un processus typique d'intercalation alors que dans une deuxième étape se déroule l'oxydation des carbones.

Les précurseurs graphitiques oxydés peuvent être directement exfoliés, en profitant de l'affinité des groupements oxygénés (hydrophiles) vis-à-vis de l'eau. Ainsi, la réalisation d'une simple dispersion d'oxydes de graphite dans l'eau constitue une méthode d'obtention de monofeuillet d'oxyde de graphène [15, 82] ; cela est également valable en milieu organique [83]. Malheureusement, avec une forte fonctionnalisation (rapport C/O > 2), les propriétés de conduction des plans déclinent, rendant le matériau quasi-isolant. Un traitement de réduction chimique est alors apporté aux dispersions pour se rapprocher du caractère graphénique tant recherché. Pour cela, l'agent réducteur que l'on retrouve le plus souvent dans la littérature est l'hydrazine, de formule N_2H_4, permettant de diminuer significativement les concentrations en atomes d'oxygène au sein de la matrice [82]. Malgré la réduction, la propriété de conduction électronique souvent visée n'est pas entièrement retrouvée par rapport au graphène pur, cause de la présence de nombreux défauts structuraux, avec des écarts pouvant atteindre 4 ordres de grandeur. La vaste gamme de groupements oxygénés, plus ou moins impliqués lors de la réduction, conforte ces zones de carbones hybridés sp^3. De plus, la diminution des groupements oxygénés implique une perte du caractère hydrophile des particules en suspension, facilitant la réagrégation des feuillets, difficilement re-dispersables.

En 1962, Boehm et al. ont esquissé les prémisses de l'exfoliation thermique d'oxyde de graphite, menant à la synthèse probable de graphène [84]. En effet, lorsque ce précurseur est

rapidement porté à des températures de l'ordre de 1000 °C, la décomposition des feuillets aboutit à la formation de fragments gazeux CO et CO_2. L'augmentation de pression locale dans l'espace interfeuillet suffit donc à exfolier les plans de graphène, accompagnée d'un noircissement du composé initialement jaune-or. Cette décomposition thermique permet donc de retirer la plupart des groupements oxygénés initiaux, mais n'aboutit pas à des structures reconstruites uniquement sp^2. Seules des fonctions de type époxy ou encore carbonyle restent stables dans cette gamme de températures, faisant varier les propriétés physiques mais aussi la réactivité chimique du matériau final. Néanmoins, des dispersions de ce type de matériau en milieu organique ont conduit à l'obtention de quelques monofeuillets isolés micrométriques, de graphène oxydé réduit [85, 86]. Un contrôle de la montée en température peut mener à une réduction favorisée, avec une décomposition progressive cette fois-ci, donnant des résultats convaincants en termes de propriétés mais aussi de reconstruction du réseau sp^2 initial [87].

1.4.4 Développement de méthodes assistées laser

L'interaction laser-matière a été étudiée à partir des années 1960, avec pour la première fois la mise en évidence d'un phénomène de génération de structures organisées par l'équipe de Birnbaum [88]. Cette étude démontre l'apparition de structures périodiques de surface induites par ablation laser (LIPSS pour Laser Induced Periodic Surface Structures) sur la surface de différents semi-conducteurs (silicium, germanium ou encore GaAs) après le passage d'un laser rubis, structures s'apparentant à des lignes parallèles, mais orientées dans le sens normal au déplacement de la source lumineuse (**Figure 9**).

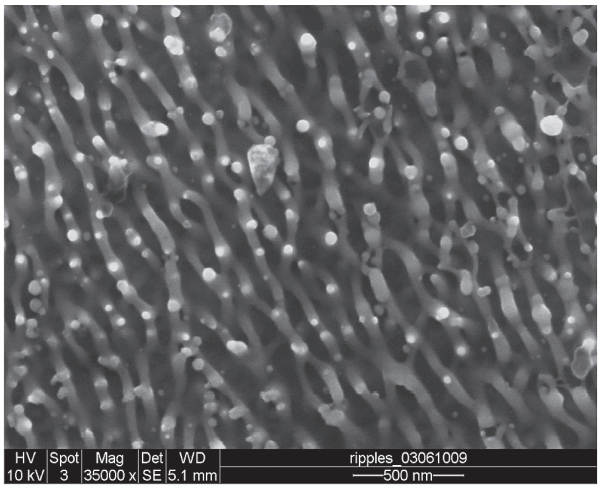


Figure 9 - Exemple de structure périodique induite par un laser à 925 nm

Suite à cela, un intérêt certain s'est développé autour de l'investigation de nouvelles voies de synthèse assistées laser. Les groupes de recherche ont observé des phénomènes

similaires sur des substrats divers, que ce soient sur des semi-conducteurs [89], des métaux [90], ou encore sur des polymères [91].

Si on se focalise davantage sur les études basées sur l'irradiation de précurseurs carbonés grâce à un laser, autrement-dit le cas le plus approprié vis-à-vis de notre projet, on remarque que cette technique offre un panel de nanocarbones synthétisés relativement large. Graphène, quantum dots de graphène (GQDs), nano-rubans de graphène, … sont des matériaux prometteurs pour le développement de dispositifs nanotechnologiques avancés, aux vues de leurs propriétés intéressantes et novatrices. Afin de palier aux voies de synthèse complexes, souvent synonymes de traitements chimiques fastidieux [92], établies pour faire varier des nanocarbones, par exemple de forme α vers une forme allotropique β arbitrairement désignées, la recherche s'est orientée logiquement vers des procédés simples et efficaces.

Dans le cas d'une irradiation de graphite par une source laser femtoseconde pulsée, Jeschke et al. ont démontré, grâce à des études théoriques par dynamique moléculaire, qu'une exposition femtoseconde était à l'origine de mécanismes différents selon l'énergie absorbée [93]. En effet, pour de fortes valeurs, un phénomène d'ablation par évaporation du composé carboné vient s'opposer à un mécanisme d'exfoliation des plans de graphène pour de faibles énergies absorbées.

D'autres travaux ont mis à profit la source laser pour combiner la structuration par ablation, mais aussi la réduction de liaisons chimiques à faible densité d'énergie. Il est important d'avoir à l'esprit que l'une des applications la plus prometteuse pour l'intégration du graphène est la microélectronique. Généralement basée sur des oxydes de graphène déjà réduits pour palier à la forte demande de ce type de systèmes, la fonctionnalisation résiduelle, évoquée précédemment, vient corrompre les prometteuses propriétés de conduction électronique. De plus, la structuration de circuits intégrés sans cesse complexifiés et miniaturisés demeure un challenge pour la production. Ainsi, des procédés de masquage de substrats, pour déposer directement des suspensions de graphène oxydé [94] ou pour faire croitre par épitaxie un feuillet de graphène [95, 96], ont été mis en place pour exploiter au maximum les géométries. Néanmoins, de telles procédures restent relativement compliquées à mettre en place, ce qui a motivé la communauté scientifique à travailler sur le champ de possibilités qu'offrent les lasers pulsés.

La résolution spatiale des lasers et la gamme de puissances accessibles ont permis de développer des systèmes entièrement élaborés par laser nano- ou encore femtoseconde, avec un couplage réduction/structuration simultané des films d'oxyde de graphène [97, 98]. La **Figure 10** reprend le cheminement de la confection de dispositifs électroniques, avec la possibilité d'effectuer des motifs complexes tout en révélant une précision submicronique.

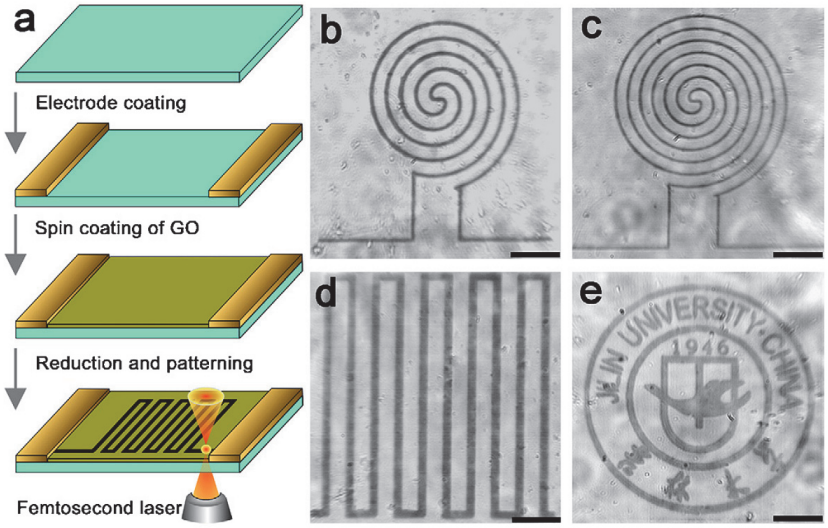


Figure 10 – Exemple de procédé d'élaboration de microcircuits par réduction laser femtoseconde, accompagné de différents motifs réalisés observés par microscopie optique (barre d'échelle : 10 µm) [98]

Russo et al. ont mis en évidence la synthèse de graphène qualifié de « poreux », mais aussi de quantum dots de graphène (GQDs) en utilisant un milieu diélectrique pouvant acquérir un moment dipolaire électrique sous l'action d'un champ électrique, comme l'eau [99]. Avec une première étude sur ce procédé via une source nanoseconde pulsée, la comparaison des produits formés par une source femtoseconde vient confirmer deux mécanismes d'ablation bien distincts, en raison des durées des impulsions laser [100]. En effet, le transfert d'énergie entre les photons issus de la source laser femtoseconde et les électrons de la cible s'effectue dans un temps plus court que la propagation thermique des phonons, contrairement à des pulses nanosecondes qui mènent à une ablation du réseau. Cela induit des effets thermiques dominants, plus précisément d'ablation du réseau carboné, néfastes à la qualité mais aussi la taille des particules obtenues.

La synthèse de particules graphéniques par ablation femtoseconde sous eau fait intervenir deux mécanismes distincts selon les travaux de Russo et al [99]: la dissociation des molécules d'eau et l'éjection du carbone de surface par formation de plasma, puis refroidissement pour former des nanoparticules. La photodissociation des molécules d'eau sous le spot laser va induire la formation de radicaux, évoluant en espèces gazeuses selon les équations suivantes :

$$6\,H_2O \rightarrow 8H^{\bullet} + 2O^{\bullet} + 4HO^{\bullet} \quad (1)$$

$$6\,H_2O \rightarrow 4H_2 + O_2 + 2H_2O_2 \quad (2)$$

Simultanément à la production de ces espèces oxydantes, des feuillets de graphène se détachent progressivement de la surface de la cible et s'oxydent immédiatement, stabilisant

les particules dans l'eau. Par la suite, les zones carbonées hybridées sp^3 par cette fonctionnalisation vont réagir avec les espèces oxydantes, de la même manière que précédemment, pour former des molécules comme CO ou CO_2. Cette réduction va induire la création de défauts lacunaires, voire de pores dans le cas de FLGs, ce qui va diminuer fortement le caractère hydrophile lié à l'oxydation. La collecte des particules exfoliées peut donc se réaliser à l'interface air/eau. Les mécanismes ont été confirmés par l'expérience d'exfoliation d'HOPG dans l'azote liquide, aboutissant sur des particules plus fines, dépourvues de pores puisque le système ne contient pas d'espèces oxydantes, mais davantage orientées vers des structures de type polyines [99].

1.5 Principales applications possibles du graphène

La découverte du graphène a immédiatement suscité un engouement international au sein de la communauté scientifique, percevant une révolution majeure au sein des sciences des matériaux, et de leurs potentiels applicatifs. La **Figure 11** reprend les domaines d'application possibles au sein desquels la technologie « graphène » est incorporée. En lien avec les travaux de thèse réalisés, certaines applications seront développées par la suite.

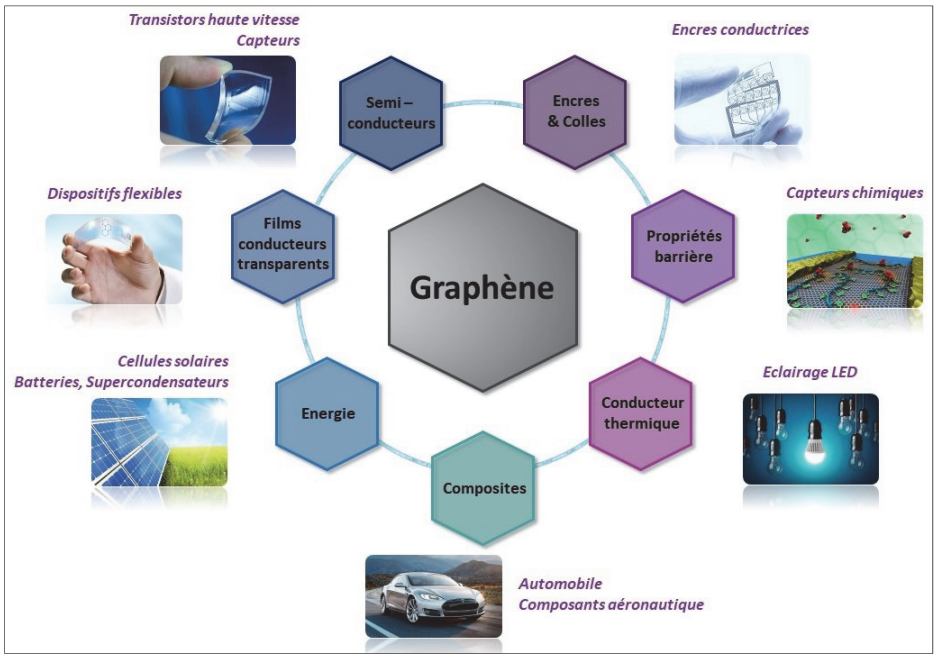


Figure 11 – Illustration des principales applications du graphène à l'échelle industrielle

L'industrie électronique fût l'une des premières à avoir senti le potentiel du graphène, notamment pour améliorer les performances intrinsèques des circuits imprimés. En plus d'améliorer la fréquence des transistors, la présence de graphène permet d'augmenter la dissipation de la chaleur de 25%, permettant ainsi d'amoindrir le phénomène d'usure des

composants électroniques par effet Joule [101]. Aussi connu pour sa transparence optique, ainsi que sa flexibilité, ce matériau laisse entrevoir la possibilité de l'intégrer dans des écrans flexibles et transparents, une véritable révolution dans le domaine des smartphones mais aussi des écrans au sens large [102, 103].

Une autre piste prometteuse se situe au niveau du stockage de l'énergie, avec la course perpétuelle à l'augmentation de capacités et de puissances des batteries, conforté par l'évolution des véhicules électriques. Le graphène permettrait à la fois de réduire le temps de charge de la batterie, mais aussi son poids, et d'augmenter l'autonomie pour imposer cette technologie en jouant le rôle de percolant à la cathode.

1.5.1 Matériau d'électrode de dispositifs de stockage de l'énergie

Avec des dispositifs demandant chaque jour davantage de performances électrochimiques, la course au développement de matériaux prometteurs embarqués dans les systèmes est intense au sein des laboratoires, mais aussi des centres de recherche industrielle. L'intégration de dérivés graphéniques dans des systèmes de stockage de l'énergie devenus usuels, tels que les supercondensateurs, a permis d'augmenter leurs capacités grâce aux remarquables propriétés de ce type de matière active.

La **Figure 12**, plus communément appelée diagramme de Ragone, reprend les différents systèmes de stockage de l'énergie, allant du condensateur classique aux piles à combustibles, en les comparant selon leurs densité de puissance (facilité à restituer l'énergie stockée rapidement) en fonction de leurs densités d'énergie (quantité intrinsèque d'énergie stockée). Dans cette étude bibliographique, seules les batteries lithium-ion seront abordées. Reposant sur le principe de stockage électrochimique de l'énergie, elles sont constituées de deux électrodes situées dans un milieu électrolytique, aqueux ou organique.

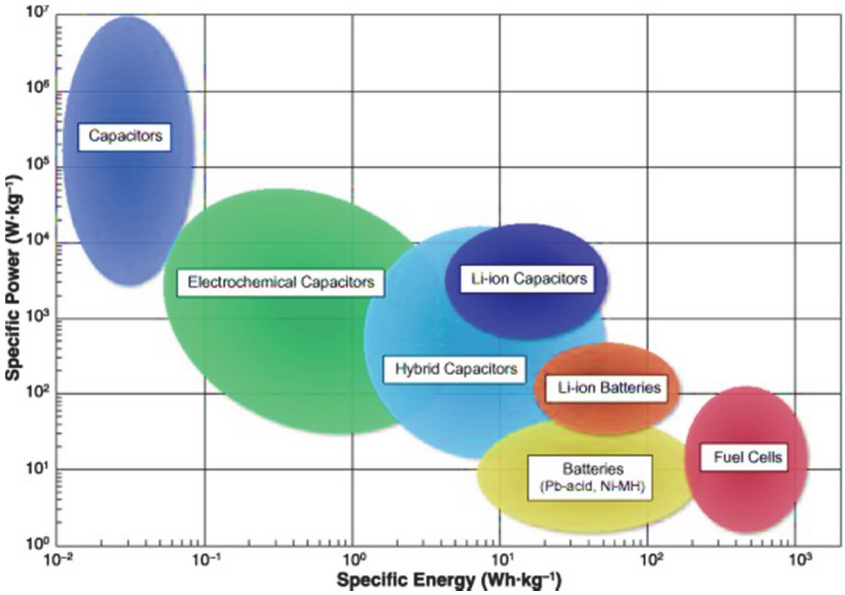


Figure 12 – Diagramme de Ragone regroupant les performances électrochimiques des différents systèmes de stockage de l'énergie

Les batteries lithium-ion sont destinées à délivrer une quantité d'énergie importante sur de longues durées, ce qui leur vaut une utilisation majoritaire notamment dans les dispositifs portables (mobiles, ordinateurs), mais aussi pour des systèmes embarqués de dimensions supérieures (automobile). Leur fonctionnement est basé sur l'échange réversible de l'ion lithium Li^+ entre une électrode négative (anode), le plus souvent en graphite pour l'intercalation, et une électrode positive (cathode), un oxyde de métal de transition lithié ($LiCoO_2$ [104] ou $LiMnO_2$ [105], voire $LiFePO_4$ [106]). Quel que soit l'électrolyte (généralement des sels comme $LiClO_4$ ou $LiPF_6$ dissous dans un solvant comme le carbonate de propylène) les deux composés doivent être inertes chimiquement à celui-ci afin d'éviter la génération de réactions indésirables (formation de la SEI – Solid Electrolyte Interface), synonyme de diminution des performances intrinsèques, mais aussi de bons conducteurs électroniques, avec une accessibilité aux ions Li^+ suffisamment développée pour favoriser l'intercalation. Avec une capacité de 372 mAh/g (pour une structure LiC_6), les systèmes à base de graphite se sont imposés comme anode. Pour atteindre des performances plus élevées, des axes de recherches envisageable portent sur l'utilisation d'oxyde de graphène réduit par exemple, permettant d'avoir une surface spécifique supérieure engendrant une quantité potentiellement majorée de sites accepteurs d'ions Li^+ [107, 108] ; l'augmentation de surface spécifique s'accompagne néanmoins inévitablement d'une capacité irréversible accrue du fait de réactions de décomposition de l'électrolyte. Il est difficile de ne pas être limité par la cathode de la cellule (de plus faible capacité, de l'ordre de 100-200 mAh/g). Néanmoins, les capacités mesurées ont été augmentées par rapport à celles d'une batterie « conventionnelle », sur quelques cycles seulement. Des composites à base d'oxydes métalliques et de graphène ont

aussi vu le jour, afin de favoriser les chemins de conduction (entre l'oxyde qui est le matériau actif et le graphène qui joue le rôle de percolant) par l'utilisation de composés de tailles nanométriques [109-111]. En parallèle du développement des composites à base de graphène oxydé réduit, certaines recherches portent sur des carbones fonctionnalisés différemment chimiquement, à savoir les carbones fluorés, abordés ultérieurement dans ce chapitre.

1.5.2 Propriétés de surface /barrière

Contrairement à d'autres allotropes du carbone, le graphène possède une très grande surface spécifique théorique de 2630 m^2/g, ce qui lui confère des propriétés d'adsorption et de réactivité de surface remarquables.

Avec une utilisation croissante de capteurs au sein de la société, de nouveaux matériaux sont nécessaires à l'émergence de concepts élaborés de détections spécifiques. La « technologie graphène » semble adaptée pour couvrir un large champ d'applications dans le domaine des capteurs, en s'annonçant comme un concurrent aux technologies à base de nanotubes de carbone [112, 113]. Un capteur est un concept très général, couvrant essentiellement tout appareil qui convertit des grandeurs physiques en un signal qu'un observateur peut interpréter. L'objectif est de démontrer des systèmes de détection pour une variété d'applications : capteurs de pression, de masse (y compris de gaz) et détection de force, ainsi que des capteurs électriques pour les micro-ondes et les biocapteurs. Dans les prochaines années, le défi consistera à exploiter les propriétés uniques du graphène, à optimiser la réponse chimique, optoélectronique et mécanique pour des capteurs sur puce efficaces, et à les intégrer pour une lecture rapide, précise et économique. Les capteurs à base de graphène peuvent être divisés en deux catégories : les capteurs avec contact, où les substances établissent un contact physique avec la surface et induisent une réponse, et les capteurs sans contact, qui ne doivent pas nécessairement être en contact avec l'environnement. Les capteurs de contact comprennent des capteurs chimiques et électrochimiques (gaz et biocapteurs), ainsi que des capteurs de masse, de force mécanique, tandis que des capteurs optique, magnétique, de radiation, sont dans la plupart des cas sans contact.

Pour des problématiques de sensibilité, mais aussi de sélectivité de détection, la fonctionnalisation avec des molécules spécifiques peut améliorer les performances du capteur. Par exemple, l'ADN déposé sur un capteur chimique de graphène a amélioré la réponse et le temps de récupération, la réponse étant spécifique à une certaine séquence d'ADN [114]. De plus, il s'est avéré que la nanostructruration de graphène à grande surface spécifique, en utilisant la lithographie colloïdale, était une voie viable pour des sensibilités accrues,

notamment pour la détection d'espèces gazeuses comme le dioxyde d'azote ou l'ammoniaque [115].

Ces propriétés de surface remarquables ont aussi conforté le choix d'intégrer des particules de graphène dans des composites, polymériques le plus souvent, pour des applications nécessitant un effet barrière aux gaz. En effet, la conception de films polymériques barrière pour empêcher les molécules de gaz, ou d'eau de diffuser restent un défi majeur pour le domaine de l'alimentation [116], mais aussi de l'électronique où ils jouent un rôle d'encapsulant. Les gaz réactifs (par exemple O_2) et l'humidité provoquent le vieillissement prématuré des contenus mais aussi des contenants. Différentes solutions ont été étudiées pour contourner ces problèmes, comme la métallisation des films [117], ou encore l'application d'une couche mince de silice [118]. Les couches minces inorganiques ont un excellent comportement barrière intrinsèque, mais elles ont tendance à être limitées par leurs propriétés mécaniques faibles, notamment en flexion. Les composites polymères ont de meilleures propriétés mécaniques, mais l'agrégation des nanoparticules réduit l'effet barrière et la transparence. Yang et al. ont développé une méthode de fabrication de films composites à base de polyéthylenimine (PEI) et d'oxyde de graphène réduit, avec une structuration en couche-par-couche. L'optimisation des interfaces entre les deux matériaux induit des chemins accessibles aux espèces gazeuses environnantes moins favorables à leur diffusion au travers du film, augmentant les propriétés barrières [119].

2 Vers l'obtention de fluorographène par exfoliation

Comme évoqué précédemment, le panel des propriétés remarquables du graphène lui permet d'être exploité dans de nombreuses applications. Néanmoins, il est parfois utile d'exalter, ou de restreindre, certaines propriétés physico-chimiques, et pour cela, une fonctionnalisation de surface est nécessaire. A la fois pour faciliter la synthèse de graphène, mais surtout pour moduler les propriétés, l'ajout de fonctions chimiques, en assimilant le graphène à une « molécule géante », peut se faire de manière covalente ou semi-covalente.

Les oxydes de graphène réduits, obtenus à partir d'oxyde de graphite, ont fait leur preuve, avec une production à grande échelle possible, mais présentent tout de même certaines limitations. En effet, malgré des traitements de réduction visant par exemple à retrouver le caractère conducteur des feuillets au détriment de l'hydrophilie de surface, la variété de groupements oxygénés est encore relativement importante, avec des fonctions de type hydroxyles, peroxydes, acides carboxyliques, lactones … [120].

Suite à cela, et confortés par les études de carbones fluorés et leurs potentiels, Sofo et al. ont prédit par une approche théorique la stabilité du fluorographène, un analogue du graphane (le dérivé hydrogéné du graphène) [121]. A contrario de ce dernier, tous les atomes du plan monoatomique sont dorénavant hybridés sp^3 du fait de la liaison avec un atome de fluor, et non d'hydrogène. Cette structure, synthétisée par la suite via des méthodes d'exfoliation mécanique [122] ou chimique [123], peut être assimilée à un dérivé 2D du polytetrafluoroethylène, plus connu sous le nom commercial de Téflon®. Les dérivés graphéniques de formule CF_x ($0<x\leq1$) se présentent comme des matériaux chimiquement et thermiquement stables, et intéressants pour certaines applications nécessitant un contrôle du comportement électronique.

La partie suivante présente davantage la composante fluoration au cœur de ce travail, avec une présentation des méthodes de fluoration, spécialité de la thématique pour les matériaux carbonés notamment. La force de liaison, ainsi que de la concentration en fluor greffé, influent sur les propriétés intrinsèques du fluorographène, ou graphène fluoré.

2.1 Propriétés physico-chimiques du fluorographène

L'incorporation d'atomes de fluor au sein de la matrice carbonée, quelle que soit leur concentration sur le feuillet de graphène, conduit à une modification des propriétés électroniques, mais aussi optiques. En effet, le dopage de graphène par fluoration, même partiel, induit une ouverture de la bande interdite, synonyme de renforcement du caractère semi-conducteur, pour atteindre un comportement complètement isolant dans le cas de fluorographène ($E_{bande\ interdite} \geq 3{,}1$ eV) [122, 124]. Celui-ci a même été qualifié d'isolant le plus fin, véritable analogue au célèbre Téflon®. Cette caractéristique électronique implique aussi une absorption de la lumière pour des énergies supérieures, typiquement la région du bleu (450-500 nm). Lorsque le rapport F/C est limité, i.e. inférieur à 0,3, le gap peut être ajusté en fonction du taux de fluoration. Cet ajustement est primordial pour l'industrie de la microélectronique. A titre d'exemple, une défluoration initiée in situ par un faisceau d'électrons a permis de contrôler la résistance de surface dans une gamme de sept ordres de grandeurs (**Figure 13**) [125, 126]. Ces résultats laissent entrevoir la possibilité de réaliser des dispositifs intéressants, notamment par une microstructuration de l'électrode avec des ilots conducteurs et isolants est donc possible.

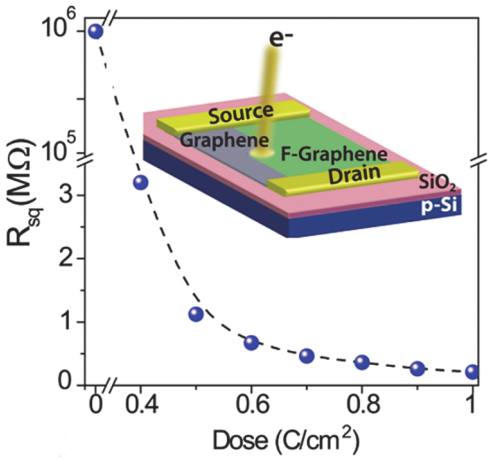


Figure 13 – Représentation de la résistance intrinsèque de surface du matériau en fonction de l'irradiation appliquée, avec l'illustration de la configuration du procédé de bombardement électronique [125, 126]

De plus, le fluorographène démontre une stabilité, qu'elle soit chimique ou thermique, remarquable, expliquée en partie par la force de la liaison C-F ($\Delta H_f \approx$ 400-500 kJ/mol). En effet, la propriété isolante attribuée à ce matériau reste valable pour des températures inférieures à 400 °C.

Il convient de décrire les voies de synthèse des précurseurs fluorés utilisa pour la synthèse de graphène.

2.2 Fluoration de précurseurs graphitiques

La combinaison des propriétés chimiques de l'élément fluor avec les différentes variétés allotropiques du carbone connues offrent un large panel de produits de réaction, de formule générale (CF_x). En effet, le fluor moléculaire est une espèce très réactive ; l'élément F présente l'électronégativité la plus conséquente de la classification périodique ; cette caractéristique, couplée à une faible énergie de dissociation de F2 (153 kJ/mol) et une enthalpie de formation élevée de la liaison C-F (490 kJ/mol) lui confère la possibilité de créer des liaisons une matrice carbonée, avec une covalence modulable selon les conditions de fluoration, mais aussi la nature du précurseur. S'ajoute à cela des rayons, ionique ou de van der Waals, de petites tailles, ce qui limite l'encombrement stérique lors de la formation des liaisons, et aboutit à des structures bien définies. Cette désignation de CF_x implique donc des degrés de fluoration évolutifs, avec un ratio F/C caractéristique pouvant osciller entre 0,02 et 1 selon la méthode de fluoration, mais surtout l'application visée.

Dans la plupart des cas, la liaison C-F est un paramètre clé, puisqu'elle agit sur la stabilité chimique et électrochimique du composé, mais aussi thermique, ainsi que la durabilité

des effets du fluor selon l'application. Les liaisons formées dépendent des conditions de fluoration appliquées.

2.2.1 Réactivité du graphite/graphène par réaction carbone/fluor

Il est nécessaire de noter que la réactivité des diverses formes allotropiques du carbone connues en présence de fluor, moléculaire ou atomique, diverge en fonction de la gamme de températures de réaction. La **Figure 14** regroupe les différents domaines de réactivité pour une fluoration dynamique, correspondant à une méthode sous flux gazeux de fluor moléculaire pur $F_{2(g)}$.

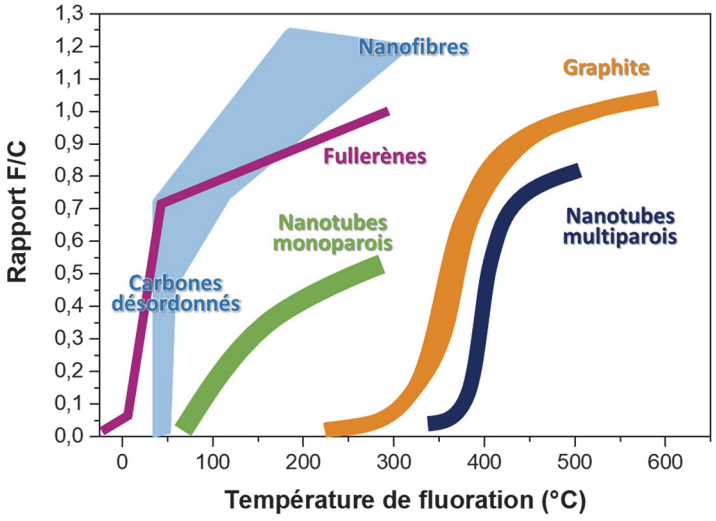


Figure 14 – Réactivité des différents carbones fluorés, en fonction de la température de fluoration sous fluor moléculaire et stœchiométrie obtenue après fluoration

D'après ce diagramme, on remarque aisément qu'un paramètre clé contrôlant la fluoration est la cristallinité du précurseur carboné. En effet, un matériau peu ordonné, comme les noirs de carbone, peut être fluoré à basse température, voire même à température ambiante [127]. La concentration en fluor greffé peut s'avérer être relativement importante avec ce type de matériaux, notamment par le fait que la réactivité intrinsèquement élevée suscite la création de groupements CF_2/CF_3 au niveau des nombreux défauts structuraux et bords de plan. Lorsque le caractère cristallin augmente, la température nécessaire au changement d'hybridation des atomes de carbone pour la formation de la liaison C-F devient plus importante. Ainsi, des matériaux tels que le graphite ou les nanotubes de carbone multiparois (graphitisés dans le cas-présent [128]) commencent à réagir à des températures supérieures à 300-350 °C.

La courbure de la matrice impacte aussi la fluoration ; en augmentant, elle induit une réactivité supérieure. Ainsi, les fullerènes et les nanotubes de carbone monoparois peuvent réagir dès la température ambiante, voire à faibles températures [129].

2.2.2 Méthodes de fluoration

Comme évoqué précédemment, il existe différents montages de fluoration pour fonctionnaliser un précurseur carboné, par réaction hétérogène gaz/solide dans une enceinte hermétique. L'expertise du laboratoire dans lequel se déroulent ces travaux de thèse implique la disponibilité de trois équipements.

Quelle que soit la méthode employée, les leviers sur lesquels il est possible de jouer pour moduler la fluoration restent sensiblement les mêmes : les conditions de mise en température, la cinétique d'injection des gaz, la température et la pression intra-réacteur, mais aussi la pression partielle de gaz et le temps de contact avec la matrice solide. Tous ces paramètres dépendent directement de la masse de carbone à fluorer, mais aussi de la concentration totale de fluor greffé désirée après fonctionnalisation.

Tout d'abord, la méthode de fluoration de carbones la plus répandue est la **fluoration dynamique**. Ce procédé repose sur un flux de fluor moléculaire gazeux dans un dispositif à pression atmosphérique, avec piégeage du fluor non consommé lors de l'interaction gaz/solide dans un piège, typiquement en chaux sodée. Il s'agit d'une méthode de choix pour synthétiser des composés carbonés fortement fluorés, avec des répartitions homogènes dans le volume, mais qui nécessitent tout de même des précautions particulières en termes de sécurité (pression des bouteilles, système de chauffe, piégeage). Malgré cela, un des désavantages de cette méthode réside au niveau du contrôle de la réactivité en température. La quantité massive permanente de fluor peut détériorer la surface du matériau, certains sites défectueux devenant le siège d'une compétition entre les phénomènes de fluoration et d'hyperfluoration par formation de fluorocarbones volatils (CF_4, C_2F_6, C_3F_8…). C'est pourquoi l'attention doit se porter sur l'intégrité du matériau, notamment pour des précurseurs de type graphène, dont la fluoration par le fluor moléculaire mène aisément à une dégradation de l'intégrité du feuillet [124]. En d'autres termes, le carbone brûle sous F_2, même à basse température, comme il pourrait le faire sous dioxygène O_2 à 600-700°C. Au niveau du mécanisme engagé dans cette réaction, la diffusion du fluor dans la matrice carbonée va induire un greffage possible, grâce à l'activation thermique, du fluor sur les atomes de carbone, passant d'un état d'hybridation sp^2 trigonale à sp^3 tétragonale. La réaction par atome de carbone s'exprime donc comme :

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}x.F_{2(g)} \rightarrow CF_{x\,(s)} \qquad (3)$$

Dans la plupart des cas, lors d'une réactivité contrôlée sur un précurseur organisé, la création de liaisons covalentes simples C-F se produit, mais on retrouve également des groupements de type CF_2 ou CF_3. Essentiellement situés en bords de plan, ou au niveau des défauts structuraux, ces zones sur-concentrées en fluor résultent d'un phénomène de perfluoration.

Cette fluoration peut aussi être réalisée dans des conditions dites **statiques**, pour laquelle la quantité de gaz injecté dans le réacteur isolé est contrôlée. Utilisé dans une partie de ce travail de thèse, le mode statique permet d'étudier la réactivité du précurseur en jouant sur les différents paramètres possibles : pour rappel, la quantité de fluor injecté principalement mais aussi le temps de contact gaz/solide. Grâce à cette méthode, l'avancement de la réaction peut être suivi grâce à l'évolution de la pression au sein du réacteur pendant la fluoration.

Afin d'avoir un meilleur contrôle de la fluoration, le fluor mis en jeu dans l'interaction gaz/solide peut être délivré par **décomposition d'un agent fluorant solide**. La particularité de cette méthode réside dans la réactivité radicalaire peu destructrice, ce qui conforte l'appellation de cette méthode de « fluoration contrôlée ». Les conditions d'efficience de l'agent fluorant sont fonction de l'enthalpie de dissociation $\Delta_r H^0$ du complexe fluorant, qui doit être supérieure à l'énergie de dissociation d'une liaison C-F [130].

Les produits de réaction nécessaires à la fluoration sont obtenus par chauffage de l'agent fluorant, en contact ou non avec la matrice carbonée à fluorer, dans une gamme de température caractéristique. Le choix de l'agent fluorant, le plus souvent TbF_4 [131, 132] ou XeF_2 [124, 133], s'effectue en fonction de la température de décomposition, qui doit être proche de la température de fluoration pour être efficient et éviter la perfluoration. Composés d'atomes centraux métalliques à fort degré d'oxydation, l'appréciation de la sensibilité à la décomposition et au pouvoir fluorant dépend de la nature du métal. Le mécanisme de décomposition de l'agent fluorant peut être exprimé par l'équation générale :

$$MF_n \rightarrow MF_{n-1} + \frac{1}{2}F_2/F^{\cdot} \qquad (4)$$

Plus particulièrement, le difluorure de xénon XeF_2 s'avère intéressant dans la fluoration de graphène puisque la réaction de dissociation se produit spontanément à basse température, voire à l'ambiante, au contact du précurseur. Pour une température de synthèse fixe, à savoir 30 °C, Robinson et al. ont montré la fluoration de films de graphène, avec des taux de fonctionnalisation croissants avec le temps, jusqu'à atteindre la saturation totale en CF_1 [124]. A la différence de TbF_4 qui ne se sublime pas, XeF_2 se sublime dans un premier temps, puis l'équilibre $F_2 \leftrightarrow 2F^{\bullet}$ s'instaure dans l'enceinte, accompagné de la formation de xénon gazeux $Xe_{(g)}$, inerte chimiquement vis-à-vis du carbone. Cette méthode a notamment été utilisée pour

fonctionnaliser des graphènes monofeuillets sous forme de film, et ainsi étudier le comportement magnétique induit par la présence de défauts [134]. Malgré sa mise en place moins contraignante, en termes de stockage des espèces fluorées mais aussi de dispositifs expérimentaux, ce procédé nécessite une étape de régénération du solide décomposé, faisant intervenir le fluor moléculaire $F_{2(g)}$. Cette étape est possible pour TbF_4, à partir de TbF_3, néanmoins pas pour l'agent XeF_2. Afin de faciliter sa récupération après la synthèse, l'agent fluorant non sublimable est positionné à l'écart de l'échantillon à fluorer. La diffusion des espèces réactives F•et F_2 diffère, de même que le mécanisme de fluoration. F• conduit à une répartition plus homogène des zones fluorées et non fluorées, dans le cas de produits sous fluorés (F/C < 1, typiquement 0,7-0,8).

Une troisième méthode, moins usitée, consiste à travailler dans une atmosphère catalytique, composée de trois espèces fluorées gazeuses, d'où la désignation de **fluoration catalytique**. Basée sur des mécanismes d'intercalation/désintercalation d'un fluorure inorganique spécifique de formule MF_n (IF_5, IF_7, ClF_3, MoF_6, BF_3,…) en mélange avec du fluorure d'hydrogène anhydre $HF_{(g)}$ et du fluor gazeux $F_{2(g)}$; ce traitement permet de synthétiser le fluorure de graphite à température ambiante, y compris avec un taux de fluoration élevé. La liaison C-F est de type covalente affaiblie, i.e. « semi-covalente », et peut être modulée par post-traitement sous $F_{2(g)}$, cette fois-ci en température (100 à 650 °C). Hamwi a proposé un mécanisme, faisant intervenir deux étapes distinctes d'intercalation puis de désintercalation par fluoration directe [135].

- *Intercalation de MF_n et HF par oxydation par le fluor :*

$$mC_{graphite} + \frac{1}{2}F_2 \rightarrow C_m^+ + F^- \quad \text{et} \quad MF_n + F^- \rightarrow MF_{n+1}^- \text{ (ou } MF_{n+2}^{2-}) \tag{5}$$

$$C_m^+ + \alpha\, MF_n + MF_{n+1}^- \rightarrow C_m(MF_{n+1}^-)(MF_n)_\alpha \tag{6}$$

$$C_m(MF_{n+1}^-)(MF_n)_\alpha + \frac{\beta}{2}F_2 \rightarrow [C_m(MF_{n+1}^-)(MF_n)_\alpha]^{+\beta} + \beta F^- \quad \text{et} \quad \beta F^- + \beta HF \rightarrow \beta HF_2^- \tag{7}$$

$$[C_m(MF_{n+1}^-)(MF_n)_\alpha]^{+\beta} + \beta HF_2^- \rightarrow C_m(MF_{n+1}^-)(MF_n)_\alpha(HF_2)_\beta \tag{8}$$

- *Désintercalation de MF_n et HF sous fluor :*

$$C_m(MF_{n+1}^-)(MF_n)_\alpha(HF_2)_\beta \rightarrow C_mF_{1+\beta}(MF_n)_\alpha + MF_n(HF)_\beta \tag{9}$$

Cette méthode de fluoration, notamment pour des précurseurs graphitiques, est fortement dépendante de l'interaction entre les deux espèces oxydantes MF_n et HF, mais surtout du caractère acide, au sens de Lewis, de fluorures métalliques. Le couple (IF_5, HF) a fait ses preuves pour la fluoration de graphite à température ambiante, avec des taux de

fluoration allant jusqu'à une stœchiométrie de $CF_{1,03}$ [136, 137]. Les espèces catalytiques jouent le rôle d'espaceurs, d'intercalants entre les feuillets de carbone, pour ensuite être totalement, ou presque, désintercalées et remplacées par des molécules de F_2. Selon le nombre d'espèces intercalées, la force de la liaison est modulable : une faible concentration favorisera un caractère ionique, a contrario d'un stade d'intercalation faible pour une liaison plus covalente. Ces composés sont notés C_xF par convention.

Malgré la possibilité de fluorer des composés fortement cristallisés à température ambiante, ce qui implique des contraintes de température moins drastiques, cette méthode reste toute de même relativement complexe à mettre en œuvre.

D'autres techniques de fluoration ont fait leur apparition, notamment la fluoration par plasma, qui permet de contrôler le procédé de greffage en surface du précurseur. Nakajima et al. se sont penchés sur la fonctionnalisation de surface d'électrode de graphite par procédé plasma, afin d'augmenter les performances électrochimiques en batteries lithium-ion [138]. La fluoration de graphite, voire de graphène, par procédé plasma sera davantage développée dans la partie 2.3.3.

La modularité de la liaison C-F, allant de covalente à ionique, en passant par un statut intermédiaire de covalence affaiblie (« semi-covalente »), reste un paramètre propre aux conditions de fluoration, ou plus généralement à la méthode employée. L'interaction entre le gaz oxydant et la matrice carbonée va impacter directement les propriétés chimiques du matériau, avec la présence de liaisons fortes, obtenues à haute température, ou plutôt une physisorption partielle en surface pour citer les deux extrêmes. Il est alors nécessaire d'identifier les liaisons en présence, mais aussi d'appréhender la chimie de surface du précurseur fluoré, par l'exécution d'un panel de caractérisations physico-chimiques.

2.2.3 Mise-en-évidence du type de liaison C-F

Comme abordé, la nature de la liaison C-F est régie par les conditions de fluoration dans lesquelles on se place pour réaliser la fonctionnalisation. Une fluoration par un mélange catalytique ($F_{2(g)}/HF_{(g)}/MF_{n(g)}$, MF_n = IF_5, BF_3 ou ClF_x) ou par le fluor moléculaire $F_{2(g)}$ n'aboutiront pas à la même énergie de liaison entre les deux atomes. De plus, la morphologie des motifs carbonés constitutifs de l'allotrope joue un rôle considérable dans les mécanismes de fluoration, notamment la courbure du nanocarbone. Lorsque la part d'hybridation sp^3 augmente (voir paragraphe 1) pour accroitre la courbure de l'allotrope, la réactivité vis-à-vis du fluor augmente. En outre, une fois les liaisons C-F formées, la proportion de carbones hybridés sp^2 et sp^3 s'inverse. La petite fraction de sp^2 résiduelle gêne le recouvrement des orbitales atomiques hybrides du carbone, et atomiques du fluor. La liaison C-F est affaiblie par

la courbure. Il est ainsi important de mettre en œuvre des techniques de caractérisation adaptées, présentées par la suite.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, communément désignée par FT-IR, de par sa simplicité de mise-en-œuvre, reste la technique qualitative la plus directe pour l'identification de la liaison C-F au sein d'un matériau. En effet, la fréquence de vibration de cette liaison, qu'elle soit purement covalente ou affaiblie, induit la génération de bandes de vibration caractéristiques. Kita et al. ont démontré que la réponse d'un carbone hybridé sp^3 avec un fluor se situait à 1220 cm^{-1}, que ce soit pour une structure $(C_2F)_n$ ou $(CF)_n$, toutes deux purement covalentes [139] (**Figure 15**). Pour des composés possédant un taux de fluoration plus faible, l'isolement des atomes de fluor dans la matrice entraine un affaiblissement de la liaison C-F, ce qui résulte en un déplacement progressif des fréquences de vibration vers 1100 cm^{-1} [136].

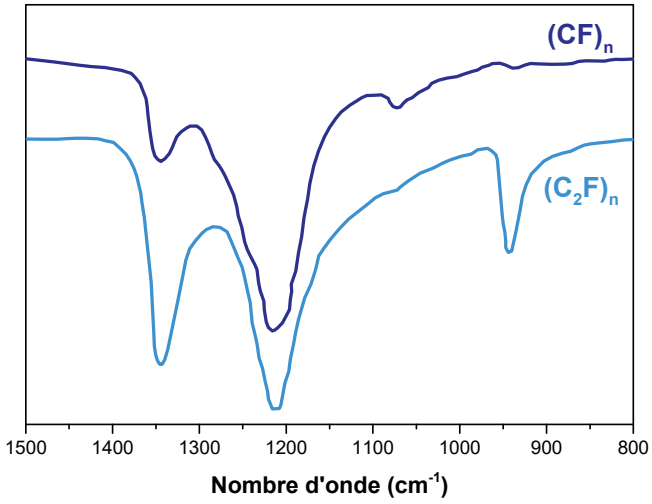


Figure 15 - Spectres infrarouge des phases $(CF)_n$ et $(C_2F)_n$, adaptés à partir de la référence [139]

Une autre technique spectroscopique, cette fois-ci basée sur l'analyse de l'extrême surface du matériau (de l'ordre de 10 nm), peut être mise en œuvre pour caractériser la fluoration de l'échantillon : la spectroscopie photoélectronique par rayons X, ou spectroscopie XPS (X-ray Photoelectrons Spectroscopy). Lors de l'irradiation, les électrons externes du nuage électronique sont arrachés du cortège avec une énergie cinétique propre à l'environnement. Les électrons émis de la sorte sont ensuite collectés en fonction de leur énergie, permettant de remonter à l'énergie de liaison des électrons, et donc d'identifier leur provenance. Dans le cas présent, l'analyse des niveaux C_{1s} et F_{1s}, après application rigoureuse d'un traitement numérique, permet de remonter au taux de fluoration, mais aussi aux différentes fonctions en présence. Malgré cela, cette technique met à profit une analyse de surface, et la fluoration étant

régit par des phénomènes de diffusion au cours du temps, la concentration volumique globale peut diverger de la concentration surfacique ainsi déterminée.

C'est pourquoi pour évaluer la stœchiométrie globale, mais aussi pour quantifier plus finement la force de liaison C-F mise en jeu, autrement dit la covalence, la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) apparait comme la méthode la plus efficace et adéquate. En effet, agissant comme une véritable sonde locale dans tout le volume, elle permet d'évaluer les effets de blindage, autrement dit des perturbations des nuages électroniques des atomes en présence, afin de remonter au type de fonctionnalisation. Avec l'analyse des deux noyaux ^{13}C et ^{19}F de spin nucléaire non nul (1/2), le déplacement chimique lié aux champs électriques partiels induits qualifie les groupements fluorés, mais donne également des indications sur la liaison. Les mesures sont réalisées en rotation à l'angle magique, souvent désigné par l'expression anglo-saxonne « MAS » (pour Magic Angle Spinning). En effet, il est important d'avoir à l'idée qu'à la différence des liquides qualifiés par un mouvement brownien perpétuel, les solides sont placés statiquement devant le champ magnétique. Toutes les interactions s'expriment, couplages dipolaires, anisotropie du déplacement chimique, quadrupolaire le cas échéant, conduisant à un élargissement du signal RMN. La technique MAS permet de se rapprocher du cas liquide, en réduisant fortement les phénomènes de couplage dipolaire homonucléaire ^{19}F-^{19}F et hétéronucléaire ^{19}F-^{13}C, mais aussi l'anisotropie du déplacement chimique du noyau de ^{13}C. Pour cela, l'échantillon préalablement placé dans un rotor en céramique, est mis en rotation suivant un angle de 54,74° par rapport au champ, valeur déterminée théoriquement pour laquelle les contributions d'anisotropie sont moyennées et annulées. Cette simulation de comportement brownien vient améliorer la résolution des contributions, et favoriser la précision des informations extraites de la sorte.

La **Figure 16** reprend l'attribution des contributions en fonction du déplacement chimique observé par RMN ^{19}F et ^{13}C, dans le cas de graphites fluorés. Initialement située à 120 ppm par rapport à la référence, ici le tétraméthylsilane (TMS), la réponse du carbone graphitique hybridé sp^2 se décale vers les plus grands déplacements chimiques lorsqu'il est en interaction faible avec un atome de fluor. Cette covalence faible entre le carbone et le fluor, dénotée C--F, est représentative d'une gamme relativement large d'interactions suivant la variété allotropique du carbone (120-145 ppm). En outre, lorsque le caractère covalent de la liaison C-F implique un carbone hybridé sp^3 dans ce cas, le déplacement chimique est observé entre 80 et 90 ppm. Avec une réponse à 35 ppm pour un carbone possédant une hybridation sp^3 de type diamant, l'interaction avec des fluors au voisinage, comme dans une phase $(C_2F)_n$ par exemple, va induire un déplacement chimique aux alentours de 42 ppm pour les atomes C hybridés sp^3 non fluorés. Ils sont présents uniquement dans la phase $(C_2F)_n$, mais aussi pour

des nanodiamants fluorés en surface. Les groupements CF_2 génèrent ainsi une résonance à 110 ppm.

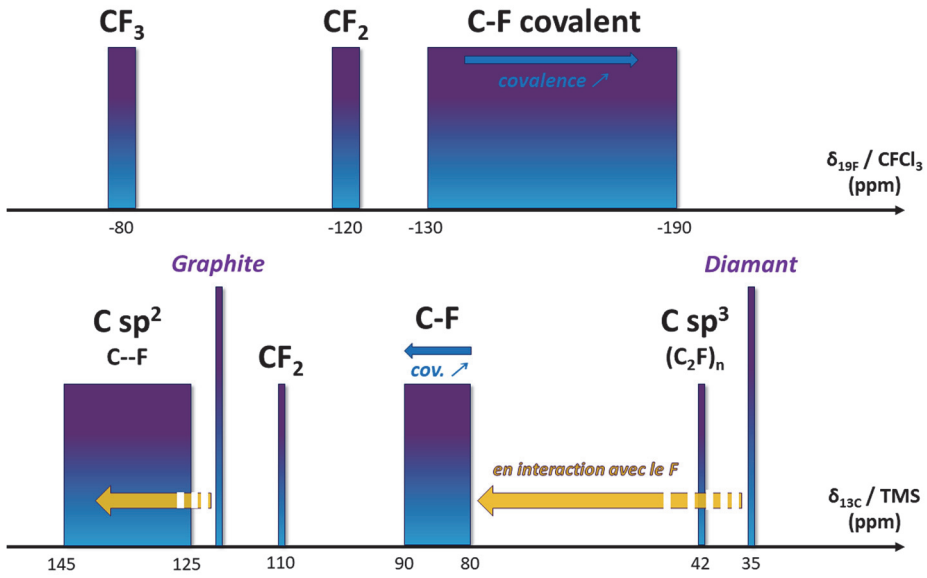


Figure 16 – Déplacements chimiques des contributions possibles pour les noyaux ^{19}F et ^{13}C dans le cas d'un graphite fluoré

Contrairement au noyau ^{13}C, qui indique l'état d'hybridation des carbones de la matrice, mais aussi l'environnement chimique des mêmes atomes, la RMN ^{19}F quantifie les fonctions fluorées présentes au sein de l'échantillon. Les positions des « quatre » contributions possibles sont aussi représentées sur la **Figure 16** : la liaison C-F, d'une covalence affaiblie (-30 ppm vs $CFCl_3$)[140-142] à un caractère purement covalent (-190 ppm) [143], mais aussi les groupements CF_2 (-120 à -130 ppm) et CF_3 (-80 à -90 ppm).

2.3 Méthodes d'obtention du fluorographène

L'obtention de fluorographène stœchiométrique, i.e. un feuillet de graphène avec chaque carbone hybridé sp^3 par formation d'une liaison covalente avec un atome de fluor, reste un vrai challenge. Beaucoup de travaux sont basés sur l'obtention de graphène fluoré de formule générale CF_x (x<1), partant d'un précurseur peu fonctionnalisé, ou du fait de phénomènes de réduction durant la phase d'exfoliation [144-146].

La **Figure 17**, résume les différentes méthodes d'obtention de graphène fluoré mais aussi de fluorographène et pointe clairement le challenge que représente l'obtention d'un composé stœchiométrique CF_1. De nombreuses méthodes aboutissent à un composé partiellement fluoré, en raison de la forte réactivité du graphène avec le fluor, mais aussi des mécanismes mis en jeu lors de la synthèse.

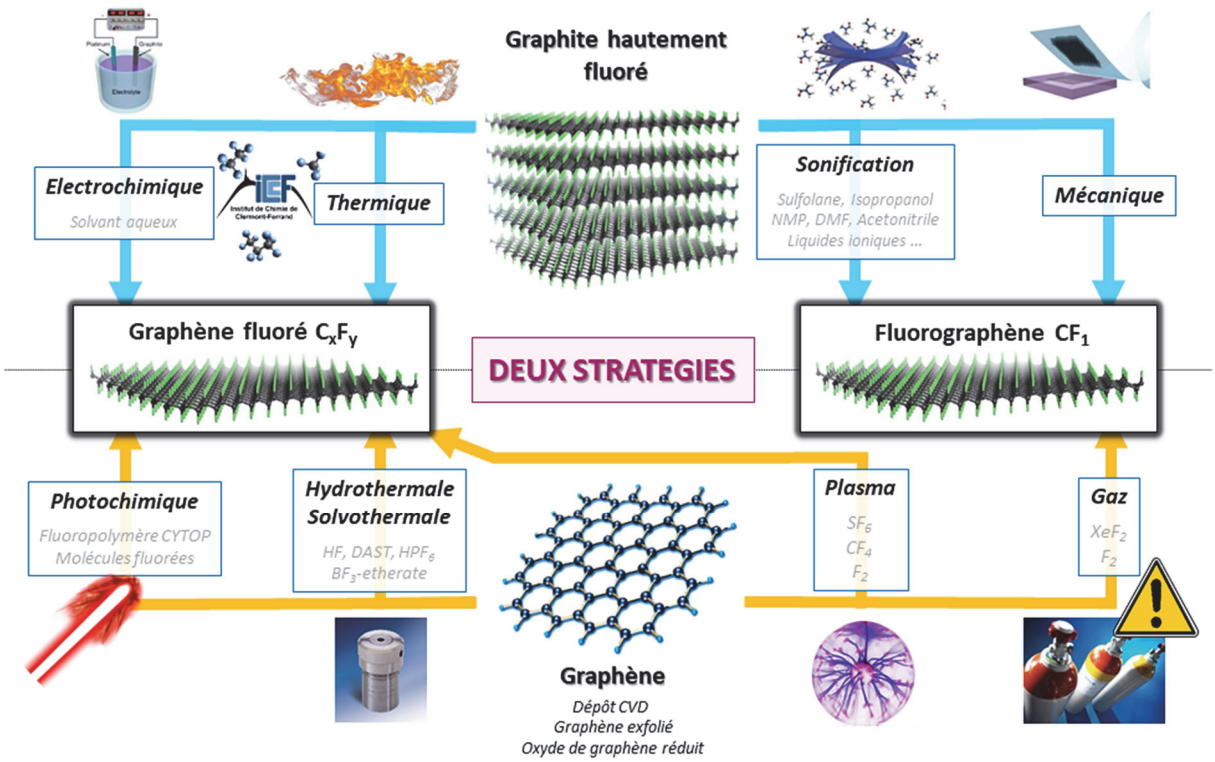


Figure 17 - Représentation des diverses méthodes d'obtention de graphène fluoré, voire de fluorographène, suivant deux stratégies globales : partant d'un graphène à fonctionnaliser, ou d'un graphite hautement fluoré (aspect top-down)

Afin de surmonter ces contraintes, deux stratégies de synthèse de fluorographène peuvent être appliquées, soit par exfoliation de graphite hautement fluoré, soit par fluoration de graphène via différents agents fluorants.

2.3.1 Par fluoration de graphène

Comme indiqué dans la partie 2.2.1, le graphène est placé dans un réacteur en contact avec un agent fluorant, précurseur à la génération d'espèces intermédiaires fluorées propres aux conditions de température et de pression intra-réacteur.

La fluoration directe en phase gaz de graphène, par décomposition thermique du difluorure de Xénon XeF_2 constitue l'unique méthode de fluoration connue à ce jour aboutissant sur un composé stœchiométrique de fluorographène. Selon les méthodes de synthèse du graphène en question, mais aussi les paramètres expérimentaux couplés (température/temps), la fluoration sera totale pour des temps de contact longs, allant de 5 jours à 350 °C pour des feuillets de graphène [133] à 2 semaines à 70 °C pour un film de graphène sur substrat de Quartz [122]. Robinson et al. ont démontré l'importance de la nature chimique du substrat supportant le graphène, source d'amortissement de la réactivité du fluor

[124]. En outre, l'obtention de fluorographène stable implique des liaisons C-F de part et d'autre du feuillet de carbone, caractéristique d'une structure de type « chaise ». Contrairement à un substrat de cuivre, le fluor attaque la surface du substrat silicaté, et implique une possibilité de réaction du fluor à l'interface carbone/silice.

Pour des raisons de réactivité trop importante, synonyme de destruction partielle du réseau carboné initial sous fluor, la fonctionnalisation par le fluor moléculaire $F_{2(g)}$ ne permet pas d'atteindre un rapport F/C de l'ordre de 1. Néanmoins, profitant de l'engouement sur l'utilisation de l'oxyde de graphène réduit comme précurseur à la synthèse de graphène, fluoré ou non, Wang et al. ont récemment démontré la possibilité, partant d'un précurseur graphénique oxydé, d'atteindre des particules de fluorographène de composition générale $CF_{1,02}$ [147]. En ajustant la concentration de fluor dans le mélange gazeux F_2/N_2, ils ont exploré une gamme de graphènes (oxy)fluorés, pour converger vers un composé blanc, comme on peut le voir sur la **Figure 18**, caractéristique d'un carbone saturé en fluor.

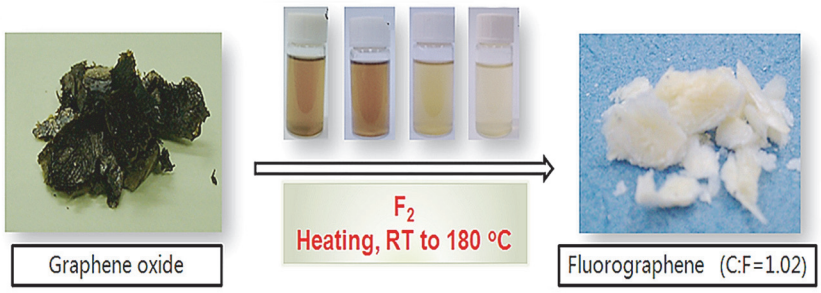


Figure 18 - Méthode de synthèse de fluorographène par fluoration d'oxyde de graphène [147]

Comme l'illustre la **Figure 17**, l'obtention de graphène fluoré, i.e. une fonctionnalisation partielle des feuillets de graphène, peut être menée par le biais de procédés moins contraignants mais aussi agressifs. On retrouve des fluorations par plasma [148], par exposition d'un polymère fluoré réagissant sous irradiation laser pour créer des radicaux libres fluorés [149], mais aussi des approches de modification chimique plus conventionnelles comme l'utilisation d'étapes de traitements solvothermaux [150].

2.3.2 Par exfoliation de graphite fluoré

Malgré la chimie de surface pouvant être modulaire du graphite après fluoration, la transposition des méthodes classiques d'exfoliation de graphite est envisageable, dès l'instant où l'interaction C-F reste inchangée durant les mécanismes mis en jeu.

Historiquement associée à l'isolement d'un monoplan de carbone en nid d'abeille, l'exfoliation mécanique par micro clivage a été réalisée sur un graphite fluoré, permettant

d'aboutir un monofeuillet de fluorographène [122]. Néanmoins, les conditions drastiques de fluoration pour atteindre cette saturation complète en fluor entrainement des défauts structuraux au sein des plans, source de défaillance mécanique des feuillets isolés. Pour des raisons analogues à celles évoquées précédemment, cette méthode reste tout de même adaptée à une échelle de laboratoire, pour des expériences fondamentales. Partant d'une phase graphitique $(CF)_n$ en tant que précurseur, Withers et al. ont également eu recours à l'exfoliation mécanique, pour obtenir des particules possédant un nombre de feuillets aux alentours de 10 [125]. La méthode de fluoration mise en place a aussi permis au même groupe d'obtenir une gamme de nanocarbones fluorés, pourvus d'une degré de fluoration allant de 24 à 100%.

L'efficience du procédé d'exfoliation de matériaux lamellaires est avérée, notamment avec la production de graphène en milieu liquide. L'utilisation de solvant, plus précisément de molécules organiques comme agent intercalant dans l'espace interfeuillet des plans de fluorographène, induit une exfoliation, et la formation de mono- ou multifeuillets. Les premiers essais ont été réalisés par Zbořil et al., convergeant vers l'obtention de suspensions de monofeuillets, de stœchiométrie $CF_{1,0}$, par sonification dans le sulfolane à 50 °C [123].

Devant cette réussite, les études en parallèle se sont multipliées, mettant en avant la stabilité des monofeuillets de fluorographène dans la plupart des solvants organiques conventionnels au graphène, à savoir l'isopropanol [151], la NMP [145] ou le DMF [144], mais aussi l'acétonitrile [152] ou encore l'éthanol [153]. Néanmoins, à la différence du graphène chimiquement inerte, sur lequel venaient se physisorber les molécules organiques pour l'exfoliation, des réactions parasites avec les molécules solvatées entrainent un affaiblissement des liaisons C-F, voire une réduction partielle pendant la sonification [154]. La course à l'innovation par la stabilisation de nanocharges fluorées par les liquides ioniques [155], mais aussi les surfactants [156], a également touché la synthèse de fluorographène, par analogie toujours avec l'obtention de graphène en voie liquide.

Ces deux approches sont les seules applicables à la synthèse de fluorographène stœchiométrique via un précurseur hautement fluoré. Les traitements n'induisent pas, dans la plupart des cas, de phénomènes de défluoration par réaction avec le milieu environnant, menant à la formation de graphène fluoré C_xF_y.

2.3.3 Vers des limitations des méthodes de synthèse du fluorographène ?

Toutes les méthodes discutées précédemment emploient deux précurseurs, à savoir le graphène et le graphite fluoré, pour atteindre le composé stœchiométrique idéal de formule CF_1. Néanmoins, dans la plupart des méthodes appliquées, le challenge d'une conversion parfaite des atomes de carbone de sp^2 à sp^3 par fluoration reste relativement difficile à

surmonter, ce qui implique une fonctionnalisation partielle. Le panel de voies de synthèse de graphène fluoré se veut plus vaste, avec des conditions moins contraignantes pour le précurseur, facilitant la modularité de la concentration en fluor.

Partant d'un graphite fluoré quelconque, possédant une part des carbones hybridés sp^3 en liaison avec des atomes de fluor, un traitement thermique s'avère efficace pour la production de graphène fluoré [157-159]. Jankovsky et al. ont notamment mis en évidence l'influence de la température sur les mécanismes d'exfoliation par génération d'espèces gazeuses fluorées, synonyme de défluoration avec la température [159]. Avec une efficience révélée à partir de 600 °C, les résultats obtenus seront confrontés à ceux exploités dans le chapitre suivant de ce manuscrit, sur l'exfoliation thermique de graphite hautement fluoré dans ce cas-là.

La stratégie visant à convertir un graphène pur en un fluorographène parfait reste complexe à mettre en place ; c'est pourquoi beaucoup d'études se sont orientées vers la synthèse de graphène fluoré, avec des degrés de fonctionnalisation variables. La partie basse de la **Figure 17** reprend la plupart des techniques de la littérature. Le procédé de fluoration par plasma se présente comme une alternative intéressante pour un dopage contrôlé du graphène. Cette technique, basée sur la formation d'espèces ioniques ou radicalaires à partir de gaz fluoré, conduit à la formation de liaisons C-F. Les sources gazeuses les plus communément utilisées pour la fluoration plasma sont CF_4 [160], SF_6 [161, 162] mais aussi F_2 [148]. La fonctionnalisation reste tout de même partielle par ce procédé, avec des stœchiométries maximales de l'ordre de $CF_{0,2}$, pour des temps de réaction relativement courts (plusieurs minutes) [163]. Lee et al. ont développé une technique s'inspirant du principe de génération d'intermédiaires radicalaires fluorés, mais cette fois-ci non pas à partir d'un précurseur gazeux, mais plutôt d'un polymère perfluoré amorphe : le CYTOP® [164]. Sous irradiation laser d'une fine couche de polymère (15 nm) déposée sur le monofeuillet, la focalisation spatialement contrôlable d'un faisceau laser induit un phénomène de génération de radicaux, et permet la fonctionnalisation dans la zone ciblée.

Enfin, dans le but de s'affranchir de l'élaboration d'un monoplan de carbone synonyme de surcoût industriel, ou de partir d'un graphite hautement fluoré, les recherches se sont logiquement orientées vers le précurseur « par excellence » pour une production massive de graphène fluoré : l'oxyde de graphite/graphène. La plupart des techniques de fluoration, que ce soit par procédé plasma ou procédé gazeux, ont ainsi été mises en place pour ce précurseur, avec dans la plupart des cas des graphènes oxyfluorés [147]. Wang et al. ont suivi les modifications des fonctions chimiques de surface d'oxyde de graphène au cours de la fluoration, par spectroscopie XPS. Les traitements numériques appliqués aux spectres obtenus

montrent une diminution de la quantité de groupements oxygénés de type cétone (C=O), mais aussi ester (COOR).

2.4 Principales applications possibles du fluorographène

2.4.1 Stockage de l'énergie

Watanabe et al. ont, pour la première fois, introduits des CF_x au sein d'une batterie primaire au lithium, considérant les propriétés qu'offre ce matériau de cathode : une forte stabilité chimique et thermique, combinée à des tensions et des densités d'énergie applicables importantes [165]. Les études qui ont suivi, basées sur l'utilisation de graphites fluorés en tant que cathodes, ont permis de conforter le choix de ce matériau pour atteindre de fortes densités d'énergie, en essayant de tangenter la stœchiométrie la plus favorable pour cela [166-168]. Il est important de noter que le couple associé Li/CF_1 en batterie primaire possède la capacité théorique la plus élevée des cathodes usuelles : 780 Wh/kg contre 330 Wh/kg pour MnO_2 ou encore 315 Wh/kg pour SO_2 (864 mAh/g théorique) [169]. L'utilisation de fluorographène, à savoir une feuille de graphène dont tous les carbones sont fonctionnalisés avec un atome de fluor, a récemment émergé dans ces systèmes, du fait de la structure 2D développant une surface accessible importante, favorable à la diffusion du lithium Li^+ [162, 170]. Après les piles primaires, la transposition du fluorographène en tant que matière active d'électrode de batteries secondaires reste peu commune, et souvent détournée. En effet, la recherche se porte davantage sur des graphènes faiblement fluorés, avec un caractère conducteur plus marqué [171, 172]. La présence de fluor en faible quantité permet à la fois de combiner une extracapacité induite par la réduction des liaisons C-F, avec la minimisation des produits de réaction fluorés, mais aussi lithiés, pouvant diminuer les performances. De plus, la réaction entre les espèces Li^+ et F^-, source de formation du composé LiF, vient consolider l'interface modifiée de l'électrode en contact avec l'électrolyte (communément appelée « SEI », pour Solid Electrolyte Interface).

Récemment, avec le challenge visant à remplacer le lithium dans les batteries, par anticipation de restrictions pour des raisons géopolitiques et surtout environnementales, l'essor de nouvelles technologies de stockage de l'énergie a permis d'intégrer les graphite/graphène fluorés en matière active. Compte tenu de l'abondance des ressources, de la forte densité d'énergie volumique possible, la batterie à base de magnésium (Mg) est considérée comme l'un des systèmes les plus prometteurs au-delà des batteries Li-ion actuelles. Cependant, le développement des batteries Mg est entravé par la fenêtre électrochimique étroite de stabilité des électrolytes, ainsi que par la structure des matériaux cathodiques transposables. Initialement basées sur une utilisation de graphite fluoré, les

études se sont intensifiées sur l'alternative qu'offraient ces systèmes à base de graphène fluoré, en termes de capacité, de stabilité et de cyclabilité [173, 174]. Par la suite, Xie et al. ont proposé, d'utiliser ce processus redox à surface rapide pour améliorer la cinétique des batteries Mg, en intégrant des nanofeuillets de graphène fluoré comme matériau actif pour batteries secondaires [175].

Toujours dans le domaine du stockage de l'énergie, le graphène fluoré a fait son apparition dans un dispositif capable de délivrer une énergie en une durée très courte : les supercondensateurs. Basé sur l'échange de charges électrostatiques entre deux électrodes polarisées, générant ainsi une différence de potentiel, cette technologie développe de hautes densités de puissance, mais aussi une cyclabilité remarquable (**Figure 12**). Le graphène est considéré comme le matériau idéal pour cette application, alliant une incroyable conductivité électronique, une surface spécifique importante afin d'adsorber les ions en surface, mais aussi une bonne stabilité chimique. Une fonctionnalisation très partielle avec le fluor, couplée à l'élaboration de structures 3D de graphène fluoré, induit une augmentation des performances électrochimiques par un transport des ions facilité, et une stabilité chimique augmentée, ainsi que des possibilités de réactions faradiques [150, 157, 176].

2.4.2 Lubrification / Hydrophobicité

Depuis la mise en évidence de la structure superficielle de la feuille de lotus, véritable icône du phénomène physique de superhydrophobicité, i.e. un angle de contact avec l'eau supérieur à 150° et un angle de glissement inférieur à 10°, les surfaces (super)hydrophobes ont connu un regrain d'intérêt, à la fois fondamental mais aussi applicatif. L'interaction avec l'eau environnant, dans de nombreuses domaines, restent d'une importance majeure pour certains mécanismes : anticorrosion, auto-nettoyage, conversion de l'énergie … Classiquement, la capacité que présente une surface à créer une affinité avec l'eau, i.e. la mouillabilité, dépend de sa morphologie, au travers de la rugosité, mais aussi de sa composition chimique intrinsèque de surface.

Initialement, les études se sont orientées sur la construction de surfaces superhydrophobes sur des substrats métalliques. Par exemple, Liu et al. ont construit une surface superhydrophobe en électrodéposant une plaque de magnésium Mg-Mn-Ce dans une solution d'éthanol, et les résultats ont montré que la surface ainsi préparée améliorait grandement la résistance à la corrosion de l'alliage de Mg [177]. Actuellement, il est largement connu que le revêtement organique est l'une des technologies les plus efficaces utilisées dans la protection des matériaux. Par conséquent, certaines recherches ont été consacrées à la fabrication d'un revêtement organique avec une surface superhydrophobe du fait que le

couplage des propriétés hydrophobes et barrières tend à améliorer de manière synergique les performances de protection du système de revêtement. Chang et al. ont développé des composites hydrophobes à base époxy/graphène, permettant d'atteindre un angle de contact à l'eau d'environ 127° [178]. Pour cela, ils ont mis en place une technique de moule/empreinte.

Similaire au Téflon® hydrophobe (PTFE), composé de macromolécules, le fluorographène possède également des propriétés de résistance à l'eau, de résistance à l'huile mais aussi d'auto-nettoyage, ce qui le place comme un substituant bidimensionnel possible du PTFE [122, 153]. Shen et al ont synthétisé avec succès des graphènes fluorés multicouches, dont l'angle de contact était de 158° [179]. La tendance s'est ensuite orientée logiquement vers l'élaboration de composites à base de fluorographène. Le caractère hydrophobe apporté par la présence de fluor en surface est combiné à la microstructuration de surface induite par la mise en forme du composite [180]. Avec un angle de contact tutoyant les 173,7°, Bharathidasan et al. ont développé un composite à base de polydiméthylsiloxane PDMS/graphène fluoré, ouvrant ainsi de nouvelles idées pour la fabrication de surfaces à faible énergie de surface par des matériaux à couches [181].

L'hydrophobie va de paire avec une énergie de surface faible. Une autre application requiert un tel caractère : la lubrification. Partant du constat que l'incorporation d'atomes de fluor dans des (nano)carbones abaisse toujours le coefficient de frottement par diminution de l'énergie de surface [182], tout en facilitant la formation d'un tribofilm stable, la tentation d'employer un graphène fluoré est alors forte. Peu viable du point de vue économique du fait du coup du lubrifiant en graphène, l'intérêt est purement fondamental. En effet, la formation du tribofilm nécessite une exfoliation, et probablement une défluoration [183]. Un des objectifs secondaires de ce travail de thèse a été de comparer un graphène fluoré avec un graphite fluoré : en d'autres termes, de s'affranchir de l'énergie d'exfoliation lors du frottement.

3 Conclusion générale

Cette étude bibliographique a permis de montrer que la synthèse de graphène était bien loin du concept de « mine de crayon » souvent utilisé pour décrire ce matériau aux multiples facettes et domaines d'application prometteurs. L'obtention d'un monofeuillet de carbone est un challenge pour les industriels, tant d'un point de vue de la qualité que du coût de production associé. Nombreuses sont les méthodes basées sur l'utilisation d'oxydes de graphite/graphène comme précurseurs, permettant d'atteindre des rendements de productions intéressants pour la transposition, au détriment de propriétés physico-chimiques intrinsèques moins remarquables que le graphène pur. L'émergence de techniques de synthèse, plus respectueuses de l'environnement, mais aussi plus innovantes, alimente les

études menées depuis plusieurs années pour développer les technologies à base de graphène : applications électrochimiques, électroniques mais aussi des surfaces innovantes.

La fluoration de graphite, un procédé de fonctionnalisation aboutissant à une chimie de surface relativement restreinte, puisque seuls des groupements CF_2 voire CF_3 et des liaisons C-F existent a contrario des oxydes de graphite, s'impose comme une alternative aux méthodes d'oxydation de type Hummers ou Staudenmeier. Le choix du procédé de fluoration va influencer la force de la liaison C-F, de ionique à purement covalente, mais aussi la concentration maximale de fluor greffé in fine. Le graphite fluoré s'impose comme un précurseur pertinent, que ce soit pour la production de graphène par des étapes d'exfoliation puis de réduction, ou encore directement pour la synthèse de graphène fluoré, voire de fluorographène.

Néanmoins, avant de rentrer dans le détail des limitations à la synthèse de fluorographène, il apparait nécessaire d'éclaircir le terme « fluorographène ». En effet, certaines études vantent la synthèse de ce composé, relativement difficile à obtenir comme on a pu le constater, à partir de phase $(C_2F)_n$ par exemple. Or, le désiré fluorographène, composé stœchiométrique de formule CF_1, avec tous les atomes de carbone désormais hybridés sp^3 par liaison avec le fluor, ne peut logiquement être synthétisé ainsi. L'appellation, dans ce cas présent, de « graphène fluoré » reste plus adaptée. Le challenge pour atteindre un monofeuillet complètement fluoré demeure compliqué à réaliser, et les méthodes d'obtention restent restreintes. La plupart des travaux est basée sur des graphènes fluorés, mono- ou multi-feuillets, pour démontrer l'efficience de la fluoration dans la modulation des propriétés du matériau. Un caractère hydrophobe davantage marqué, auquel s'associe une modification de la structure électronique du graphène fluoré, s'avère relativement intéressant dans le domaine de la nano-électronique.

Notre apport dans ce domaine très concurrentiel réside dans la connaissance des conditions de fluoration, la répartition des atomes de fluor pouvant être maitrisée. Il est intuitif de penser qu'une excellente répartition affaiblira les interactions de van der Waals entre les feuillets, facilitant ainsi l'exfoliation et l'obtention de graphène fluoré. Alors que la plupart des études sur l'exfoliation de graphites fluorés repose sur l'utilisation de précurseurs commerciaux, souvent peu caractérisés, nous apportons cette maîtrise des précurseurs, mais aussi de la caractérisation fine de ceux-ci, ainsi que des matériaux exfoliés, par des méthodes variées : thermique comme référence, mais aussi électrochimique ou encore assistée laser. L'accent sera en outre mis sur la compréhension des mécanismes d'exfoliation, et sur le devenir du fluor, piégé ou évacué de la structure.

Références

[1] Geim, A.K.,Novoselov, K.S., *The rise of graphene.* Nature Materials, 2007. **6**: p. 183.

[2] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C. et al., *C_{60} : Buckminsterfullerene.* Nature, 1985. **318**: p. 162.

[3] Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon.* Nature, 1991. **354**: p. 56.

[4] Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R. et al., *The electronic properties of graphene.* Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.

[5] Banhart, F., Kotakoski, J.,Krasheninnikov, A.V., *Structural defects in graphene.* ACS Nano, 2011. **5**(1): p. 26-41.

[6] Stone, A.J.,Wales, D.J., *Theoretical studies of icosahedral C60 and some related species.* Chemical Physics Letters, 1986. **128**(5): p. 501-503.

[7] Meyer, J.C., Kisielowski, C., Erni, R. et al., *Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes.* Nano Letters, 2008. **8**(11): p. 3582-3586.

[8] Bianco, A., Cheng, H.M., Enoki, T. et al., *All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials.* Carbon, 2013. **65**: p. 1-6.

[9] Zhao, X., Zhang, Q.Q., Chen, D. et al., *Enhanced mechanical properties of graphene-gased poly(vinyl alcohol) composites.* Macromolecules, 2010. **43**(5): p. 2357-2363.

[10] Frank, I.W., Tanenbaum, M., Van der Zande, A.M. et al., *Mechanical properties of suspended graphene sheets.* Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 2007. **25**(6): p. 2558-2561.

[11] Poot, M.,Van der Zant, H.S.J., *Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes.* Applied Physics Letters, 2008. **92**(6): p. 063111.

[12] Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene.* Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.

[13] Xu, Y., Bai, H., Lu, G.L. et al., *Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets.* Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(18): p. 5856-5857.

[14] Chen, H., Müller, M.B., Gilmore, K.J. et al., *Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper.* Advanced Materials, 2008. **20**(18): p. 3557-3561.

[15] Dikin, D.A., Stankovich, S., Zimney, E.J. et al., *Preparation and characterization of graphene oxide paper.* Nature, 2007. **448**: p. 457.

[16] Novoselov, K.S., Jiang, Z., Zhang, Y. et al., *Room-temperature quantum hall effect in graphene.* Science, 2007. **315**(5817): p. 1379-1379.

[17] Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z. et al., *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene.* Solid State Communications, 2008. **146**(9): p. 351-355.

[18] Morozov, S.V., Novoselov, K.S., Katsnelson, M.I. et al., *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer.* Physical Review Letters, 2008. **100**(1): p. 016602.

[19] Wang, X., Li, X., Zhang, L. et al., *N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia.* Science, 2009. **324**(5928): p. 768-771.

[20] Bae, S., Kim, H., Lee, Y. et al., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes.* Nature Nanotechnology, 2010. **5**: p. 574.

[21] Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N. et al., *Fine structure constant defines visual transparency of graphene.* Science, 2008. **320**(5881): p. 1308-1308.

[22] Berber, S., Kwon, Y.-K.,Tománek, D., *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes.* Physical Review Letters, 2000. **84**(20): p. 4613-4616.

[23] Ghosh, S., Calizo, I., Teweldebrhan, D. et al., *Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits.* Applied Physics Letters, 2008. **92**(15): p. 151911.

[24] Calizo, I., Balandin, A.A., Bao, W. et al., *Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers.* Nano Letters, 2007. **7**(9): p. 2645-2649.

[25] Cai, W., Moore, A.L., Zhu, Y.W. et al., *Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition.* Nano Letters, 2010. **10**(5): p. 1645-1651.

[26] Seol, J., Jo, I., Moore, A.L. et al., *Two-dimensional phonon transport in supported graphene.* Science, 2010. **328**(5975): p. 213-216.

[27] Chang, C., Huang, T., Peng, C. et al., *Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites.* Carbon, 2012. **50**(14): p. 5044-5051.
[28] Nayak, P.K., Hsu, C., Wang, S. et al., *Graphene coated Ni films : A protective coating.* Thin Solid Films, 2013. **529**: p. 312-316.
[29] Zhu, X., Zhu, Y.W., Murali, S. et al., *Nanostructured reduced graphene oxide/Fe_2O_3 composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries.* ACS Nano, 2011. **5**(4): p. 3333-3338.
[30] Wang, X., Wang, Z.,Chen, L., *Reduced graphene oxide film as a shuttle-inhibiting interlayer in a lithium–sulfur battery.* Journal of Power Sources, 2013. **242**: p. 65-69.
[31] Rafiee, M.A., Rafiee, J., Wang, Z. et al., *Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content.* ACS Nano, 2009. **3**(12): p. 3884-3890.
[32] Wu, Y., Lin, Y., Bol, A.A. et al., *High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon.* Nature, 2011. **472**: p. 74.
[33] Lin, Y., Valdes-Garcia, A., Han, S. et al., *Wafer-scale graphene integrated circuit.* Science, 2011. **332**(6035): p. 1294-1297.
[34] Novoselov, K.S., Fal'ko, V.I., Colombo, L. et al., *A roadmap for graphene.* Nature, 2012. **490**: p. 192.
[35] Lu, X., Huang, H., Nemchuk, N. et al., *Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching.* Applied Physics Letters, 1999. **75**(2): p. 193-195.
[36] Lu, X., Yu, M., Huang, H. et al., *Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets.* Nanotechnology, 1999. **10**(3): p. 269.
[37] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V. et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films.* Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
[38] Gao, L., Guest, J.R.,Guisinger, N.P., *Epitaxial graphene on Cu (111).* Nano letters, 2010. **10**(9): p. 3512-3516.
[39] Wofford, J.M., Nie, S., McCarty, K.F. et al., *Graphene islands on Cu foils: the interplay between shape, orientation, and defects.* Nano letters, 2010. **10**(12): p. 4890-4896.
[40] Yan, Z., Lin, J., Peng, Z. et al., *Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils.* ACS nano, 2012. **6**(10): p. 9110-9117.
[41] Hamilton, J.C.,Blakely, J.M., *Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co.* Surface Science, 1980. **91**(1): p. 199-217.
[42] Li, X., Cai, W., An, J. et al., *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils.* Science, 2009. **324**(5932): p. 1312-1314.
[43] Li, X.A., Magnuson, C.W., Venugopal, A. et al., *Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper.* Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(9): p. 2816-2819.
[44] Badami, D.V., *Graphitization of a-silicon carbide.* Nature, 1962. **193**: p. 569.
[45] Dimitrakopoulos, C., Lin, Y., Grill, A. et al., *Wafer-scale epitaxial graphene growth on the Si-face of hexagonal SiC (0001) for high frequency transistors.* Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2010. **28**(5): p. 985-992.
[46] Emtsev, K.V., Bostwick, A., Horn, K. et al., *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide.* Nature materials, 2009. **8**(3): p. 203.
[47] Hass, J., Feng, R., Li, T. et al., *Highly ordered graphene for two dimensional electronics.* Applied Physics Letters, 2006. **89**(14): p. 143106.
[48] Tanaka, S., Morita, K.,Hibino, H., *Anisotropic layer-by-layer growth of graphene on vicinal SiC (0001) surfaces.* Physical Review B, 2010. **81**(4): p. 041406.
[49] Hannon, J.B.,Tromp, R.M., *Pit formation during graphene synthesis on SiC (0001): In situ electron microscopy.* Physical Review B, 2008. **77**(24): p. 241404.
[50] Luxmi, Srivastava, N., Feenstra, R.M. et al., *Formation of epitaxial graphene on SiC (0001) using vacuum or argon environments.* Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2010. **28**(4): p. C5C1-C5C7.
[51] Emtsev, K.V., Speck, F., Seyller, T. et al., *Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC {0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study.* Physical Review B, 2008. **77**(15): p. 155303.
[52] Srivastava, N., He, G., Feenstra, R.M. et al., *Comparison of graphene formation on C-face and Si-face SiC {0001} surfaces.* Physical Review B, 2010. **82**(23): p. 235406.

[53] Bergin, S.D., Nicolosi, V., Giordani, S. et al., *Exfoliation in ecstasy : liquid crystal formation and concentration-dependent debundling observed for single-wall nanotubes dispersed in the liquid drug γ-butyrolactone.* Nanotechnology, 2007. **18**(45): p. 455705.

[54] Furtado, C.A., Kim, U.J., Gutierrez, H.R. et al., *Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents.* Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(19): p. 6095-6105.

[55] Hasan, T., Scardaci, V., Tan, P. et al., *Stabilization and "debundling" of single-wall carbon nanotube dispersions in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by polyvinylpyrrolidone (PVP).* The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(34): p. 12594-12602.

[56] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M. et al., *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite.* Nature Nanotechnology, 2008. **3**: p. 563.

[57] Khan, U., O'Neill, A., Lotya, M. et al., *High-concentration colvent exfoliation of graphene.* Small, 2010. **6**(7): p. 864-871.

[58] O'Neill, A., Khan, U., Nirmalraj, P.N. et al., *Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents.* The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(13): p. 5422-5428.

[59] Walch, N.J., Nabok, A., Davis, F. et al., *Characterisation of thin films of graphene-surfactant composites produced through a novel semi-automated method.* Beilstein Journal of Nanotechnology, 2016. **7**: p. 11.

[60] Notley, S.M., *Highly concentrated aqueous suspensions of graphene through ulltrasonic exfoliation with continuous surfactant addition.* Langmuir, 2012. **28**(40): p. 14110-14113.

[61] Green, A.A.,Hersam, M.C., *Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation.* Nano Letters, 2009. **9**(12): p. 4031-4036.

[62] Nuvoli, D., Valentini, L., Alzari, V. et al., *High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid.* Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(10): p. 3428-3431.

[63] Su, C.Y., Lu, A.Y., Xu, Y.P. et al., *High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation.* Acs Nano, 2011. **5**(3): p. 2332-2339.

[64] Rao, K.S., Senthilnathan, J., Liu, Y.-F. et al., *Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite.* Scientific reports, 2014. **4**: p. 4237.

[65] Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R. et al., *Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts.* Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(16): p. 6083-6091.

[66] Najafabadi, A.T.,Gyenge, E., *High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)–acetonitrile electrolyte with low IL content.* Carbon, 2014. **71**: p. 58-69.

[67] Tripathi, P., Patel, C.R.P., Dixit, A. et al., *High yield synthesis of electrolyte heating assisted electrochemically exfoliated graphene for electromagnetic interference shielding applications.* Rsc Advances, 2015. **5**(25): p. 19074-19081.

[68] Liu, J., Notarianni, M., Will, G. et al., *Electrochemically exfoliated graphene for electrode films: effect of graphene flake thickness on the sheet resistance and capacitive properties.* Langmuir, 2013. **29**(43): p. 13307-13314.

[69] Wang, H.G., Wei, C., Zhu, K. et al., *Preparation of graphene sheets by electrochemical exfoliation of graphite in confined space and their application in transparent conductive films.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2017.

[70] Emery, N., Hérold, C., d'Astuto, M. et al., *Superconductivity of bulk CaC_6.* Physical Review Letters, 2005. **95**(8): p. 087003.

[71] Panayotov, I.M.,Rashkov, I.B., *Anionic polymerization and copolymerization of vinyl monomers initiated by potassium–graphite inclusion compounds.* Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1972. **10**(4): p. 1267-1270.

[72] Sharma, N.,Peterson, V.K., *Overcharging a lithium-ion battery : Effect on the Li_xC_6 negative electrode determined by in situ neutron diffraction.* Journal of Power Sources, 2013. **244**: p. 695-701.

[73] Catheline, A., Ortolani, L., Morandi, V. et al., *Solutions of fully exfoliated individual graphene flakes in low boiling point solvents.* Soft Matter, 2012. **8**(30): p. 7882-7887.

[74] Catheline, A., Valles, C., Drummond, C. et al., *Graphene solutions.* Chemical Communications, 2011. **47**(19): p. 5470-5472.

[75] Afanasov, I.M., Shornikova, O.N., Kirilenko, D.A. et al., *Graphite structural transformations during intercalation by HNO_3 and exfoliation.* Carbon, 2010. **48**(6): p. 1862-1865.

[76] Inagaki, M., Tashiro, R., Washino, Y. et al., *Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**(2): p. 133-137.
[77] Zhu, L., Zhao, X., Li, Y. et al., *High-quality production of graphene by liquid-phase exfoliation of expanded graphite.* Materials Chemistry and Physics, 2013. **137**(3): p. 984-990.
[78] Bepete, G., Anglaret, E., Ortolani, L. et al., *Surfactant-free single-layer graphene in water.* Nature Chemistry, 2016. **9**: p. 347.
[79] Staudenmaier, L., *Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure.* Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1898. **31**(2): p. 1481-1487.
[80] Hummers, W.S.J.,Offeman, R.E., *Preparation of graphitic oxide.* Journal of the american chemical society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
[81] Nakajima, T.,Matsuo, Y., *Formation process and structure of graphite oxide.* Carbon, 1994. **32**(3): p. 469-475.
[82] Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D. et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide.* Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
[83] Cai, D.,Song, M., *Preparation of fully exfoliated graphite oxide nanoplatelets in organic solvents.* Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(35): p. 3678-3680.
[84] Boehm, H.P., Clauss, A., Fischer, G.O. et al., *Dünnste kohlenstoff-folien.* Zeitschrift Für Naturforschung B, 1962. **17**(3): p. 150-153.
[85] McAllister, M.J., Li, J.-L., Adamson, D.H. et al., *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite.* Chemistry of materials, 2007. **19**(18): p. 4396-4404.
[86] Schniepp, H.C., Li, J.-L., McAllister, M.J. et al., *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide.* The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(17): p. 8535-8539.
[87] Becerril, H.A., Mao, J., Liu, Z.Z. et al., *Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors.* ACS nano, 2008. **2**(3): p. 463-470.
[88] Birnbaum, M., *Semiconductor surface damage produced by ruby lasers.* Journal of Applied Physics, 1965. **36**(11): p. 3688-3689.
[89] Abere, M.J., Torralva, B.,Yalisove, S.M., *Periodic surface structure bifurcation induced by ultrafast laser generated point defect diffusion in GaAs.* Applied Physics Letters, 2016. **108**(15): p. 153110.
[90] Golosov, E.V., Ionin, A.A., Kolobov, Y.R. et al., *Ultrafast changes in the optical properties of a titanium surface and femtosecond laser writing of one-dimensional quasi-periodic nanogratings of its relief.* Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2011. **113**(1): p. 14.
[91] Rebollar, E., Vázquez de Aldana, J.R., Pérez-Hernández, J.A. et al., *Ultraviolet and infrared femtosecond laser induced periodic surface structures on thin polymer films.* Applied Physics Letters, 2012. **100**(4): p. 041106.
[92] Yan, X., Cui, X.,Li, L., *Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size.* Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(17): p. 5944-5945.
[93] Jeschke, H.O., Garcia, M.E.,Bennemann, K., *Theory for the ultrafast ablation of graphite films.* Physical review letters, 2001. **87**(1): p. 015003.
[94] Pang, S., Tsao, H.N., Feng, X. et al., *Patterned graphene electrodes from solution-processed graphite oxide films for organic field-effect transistors.* Advanced Materials, 2009. **21**(34): p. 3488-3491.
[95] Berger, C., Song, Z.M., Li, X. et al., *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene.* Science, 2006. **312**(5777): p. 1191-1196.
[96] Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H. et al., *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes.* Nature, 2009. **457**(7230): p. 706.
[97] Cote, L.J., Cruz-Silva, R.,Huang, J., *Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite.* Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(31): p. 11027-11032.
[98] Zhang, Y., Guo, L., Wei, S. et al., *Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction.* Nano Today, 2010. **5**(1): p. 15-20.
[99] Russo, P., Hu, A., Compagnini, G. et al., *Femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite: a green route for large-scale production of porous graphene and graphene quantum dots.* Nanoscale, 2014. **6**(4): p. 2381-2389.
[100] Chichkov, B.N., Momma, C., Nolte, S. et al., *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids.* Applied Physics A, 1996. **63**(2): p. 109-115.
[101] Gao, Z., Zhang, Y., Fu, Y. et al., *Thermal chemical vapor deposition grown graphene heat spreader for thermal management of hot spots.* Carbon, 2013. **61**: p. 342-348.

[102] Eda, G., Fanchini, G.,Chhowalla, M., *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material.* Nature Nanotechnology, 2008. **3**: p. 270.
[103] Bae, S., Kim, H., Lee, Y. et al., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes.* Nature Nanotechnology, 2010. **5**(8): p. 574-578.
[104] Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J. et al., *Li_xCoO_2 (0< x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density.* Materials Research Bulletin, 1980. **15**(6): p. 783-789.
[105] Armstrong, A.R.,Bruce, P.G., *Synthesis of layered $LiMnO_2$ as an electrode for rechargeable lithium batteries.* Nature, 1996. **381**(6582): p. 499.
[106] Bai, P., Cogswell, D.A.,Bazant, M.Z., *Suppression of phase separation in $LiFePO_4$ nanoparticles during battery discharge.* Nano Letters, 2011. **11**(11): p. 4890-4896.
[107] Guo, P., Song, H.,Chen, X., *Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries.* Electrochemistry Communications, 2009. **11**(6): p. 1320-1324.
[108] Yoo, E.J., Kim, J., Hosono, E. et al., *Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries.* Nano letters, 2008. **8**(8): p. 2277-2282.
[109] Wang, H.G., Cui, L., Yang, Y. et al., *Mn_3O_4−graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries.* Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(40): p. 13978-13980.
[110] Zhou, X., Wan, L.,Guo, Y., *Binding SnO_2 nanocrystals in nitrogen-doped graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries.* Advanced materials, 2013. **25**(15): p. 2152-2157.
[111] Zhou, X., Yin, Y., Wan, L. et al., *Self-assembled nanocomposite of silicon nanoparticles encapsulated in graphene through electrostatic attraction for lithium-ion batteries.* Advanced Energy Materials, 2012. **2**(9): p. 1086-1090.
[112] Wang, J., *Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review.* Electroanalysis, 2005. **17**(1): p. 7-14.
[113] Tombler, T.W., Zhou, C., Alexseyev, L. et al., *Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes underlocal-probe manipulation.* Nature, 2000. **405**(6788): p. 769.
[114] Lu, Y.F., Goldsmith, B.R., Kybert, N.J. et al., *DNA-decorated graphene chemical sensors.* Applied Physics Letters, 2010. **97**(8): p. 083107.
[115] Paul, R.K., Badhulika, S., Saucedo, N.M. et al., *Graphene nanomesh as highly sensitive chemiresistor gas sensor.* Analytical Chemistry, 2012. **84**(19): p. 8171-8178.
[116] Phillips, C.A., *Modified atmosphere packaging and its effects on the microbiological quality and safety of produce.* International journal of food science & technology, 1996. **31**(6): p. 463-479.
[117] Erlat, A.G., Henry, B.M., Ingram, J.J. et al., *Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films.* Thin Solid Films, 2001. **388**(1): p. 78-86.
[118] Roberts, A.P., Henry, B.M., Sutton, A.P. et al., *Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiO_x/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects.* Journal of Membrane Science, 2002. **208**(1-2): p. 75-88.
[119] Y., Y., L., B., A., P.M. et al., *Super gas barrier and selectivity of graphene oxide-polymer multilayer thin films.* Advanced Materials, 2013. **25**(4): p. 503-508.
[120] Chua, C.K.,Pumera, M., *Refinements to the structure of graphite oxide: absolute quantification of functional groups via selective labelling.* Nanoscale, 2015. **7**(47): p. 20256-20266.
[121] Elias, D.C., Nair, R.R., Mohiuddin, T.M.G. et al., *Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane.* Science, 2009. **323**(5914): p. 610-613.
[122] Nair, R.R., Ren, W.C., Jalil, R. et al., *Fluorographene : A two-dimensional counterpart of Teflon.* Small, 2010. **6**(24): p. 2877-2884.
[123] Zbořil, R., Karlický, F., Bourlinos, A.B. et al., *Graphene fluoride : a stable stoichiometric graphene derivative and its chemical conversion to graphene.* Small, 2010. **6**(24): p. 2885-2891.
[124] Robinson, J.T., Burgess, J.S., Junkermeier, C.E. et al., *Properties of fluorinated graphene films.* Nano Letters, 2010. **10**(8): p. 3001-3005.
[125] Withers, F., Dubois, M.,Savchenko, A.K., *Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors.* Physical review B, 2010. **82**(7): p. 073403.
[126] Withers, F., Bointon, T.H., Dubois, M. et al., *Nanopatterning of Fluorinated Graphene by Electron Beam Irradiation.* Nano Letters, 2011. **11**(9): p. 3912-3916.
[127] Sansotera, M., Navarrini, W., Resnati, G. et al., *Preparation and characterization of superhydrophobic conductive fluorinated carbon blacks.* Carbon, 2010. **48**(15): p. 4382-4390.
[128] Chamssedine, F., Dubois, M., Guérin, K. et al., *Reactivity of carbon nanofibers with fluorine gas.* Chemistry of Materials, 2007. **19**(2): p. 161-172.

[129] Zhang, W., Dubois, M., Guérin, K. et al., *Effect of curvature on C–F bonding in fluorinated carbons: from fullerene and derivatives to graphite.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(6): p. 1388-1398.

[130] Goryunkov, A.A., Markov, V.Y., Boltalina, O.V. et al., *Reaction of silver (I) and (II) fluorides with C_{60} : thermodynamic control over fluorination level.* Journal of fluorine chemistry, 2001. **112**(2): p. 191-196.

[131] Zhang, W., Dubois, M., Guérin, K. et al., *Fluorinated nanocarbons using fluorinating agent : Strategies of fluorination and applications.* The European Physical Journal B, 2010. **75**(2): p. 133-139.

[132] Ahmad, Y., Disa, E., Dubois, M. et al., *The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones.* Carbon, 2012. **50**(10): p. 3897-3908.

[133] Jeon, K.J., Lee, Z., Pollak, E. et al., *Fluorographene : A wide bandgap semiconductor with ultraviolet luminescence.* Acs Nano, 2011. **5**(2): p. 1042-1046.

[134] Nair, R.R., Sepioni, M., Tsai, I.L. et al., *Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects.* Nature Physics, 2012. **8**(3): p. 199-202.

[135] Hamwi, A., *Fluorine reactivity with graphite and fullerenes. Fluoride derivatives and some practical electrochemical applications.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(6-8): p. 677-688.

[136] Hamwi, A., Daoud, M.,Cousseins, J.C., *Graphite fluorides prepared at room temperature 1. Synthesis and characterization.* Synthetic metals, 1988. **26**(1): p. 89-98.

[137] Mouras, S., Hamm, A., Djurado, D. et al., *Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides.* Revue de chimie minérale, 1987. **24**(5): p. 572-582.

[138] Nakajima, T., Gupta, V., Ohzawa, Y. et al., *Electrochemical behavior of plasma-fluorinated graphite for lithium ion batteries.* Journal of power sources, 2002. **104**(1): p. 108-114.

[139] Kita, Y., Watanabe, N.,Fujii, Y., *Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride.* Journal of the American Chemical Society, 1979. **101**(14): p. 3832-3841.

[140] Dubois, M., Guérin, K., Pinheiro, J.P. et al., *NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere.* Carbon, 2004. **42**(10): p. 1931-1940.

[141] Giraudet, J., Dubois, M., Guérin, K. et al., *Solid-state NMR study of the post-fluorination of (C2. 5F) n fluorine− GIC.* The Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(51): p. 14143-14151.

[142] Guérin, K., Pinheiro, J.P., Dubois, M. et al., *Synthesis and Characterization of Highly Fluorinated Graphite Containing sp2 and sp3 Carbon.* Chemistry of Materials, 2004. **16**(9): p. 1786-1792.

[143] Dubois, M., Guérin, K., Zhang, W. et al., *Tuning the discharge potential of fluorinated carbon used as electrode in primary lithium battery.* Electrochimica Acta, 2012. **59**: p. 485-491.

[144] Bourlinos, A.B., Safarova, K., Siskova, K. et al., *The production of chemically converted graphenes from graphite fluoride.* Carbon, 2012. **50**(3): p. 1425-1428.

[145] Gong, P.W., Wang, Z.F., Wang, J.Q. et al., *One-pot sonochemical preparation of fluorographene and selective tuning of its fluorine coverage.* Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(33): p. 16950-16956.

[146] Liu, L., Zhang, M., Xiong, Z.T. et al., *Ammonia borane assisted solid exfoliation of graphite fluoride for facile preparation of fluorinated graphene nanosheets.* Carbon, 2015. **81**: p. 702-709.

[147] Wang, X., Dai, Y., Gao, J. et al., *High-yield production of highly fluorinated graphene by direct heating fluorination of graphene oxide.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(17): p. 8294-8299.

[148] Tahara, K., Iwasaki, T., Matsutani, A. et al., *Effect of radical fluorination on mono-and bi-layer graphene in Ar/F_2 plasma.* Applied Physics Letters, 2012. **101**(16): p. 163105.

[149] Gong, P., Wang, Z., Li, Z. et al., *Photochemical synthesis of fluorinated graphene via a simultaneous fluorination and reduction route.* RSC Advances, 2013. **3**(18): p. 6327-6330.

[150] An, H., Li, Y., Long, P. et al., *Hydrothermal preparation of fluorinated graphene hydrogel for high-performance supercapacitors.* Journal of Power Sources, 2016. **312**: p. 146-155.

[151] Cheng, S.-H., Zou, K., Okino, F. et al., *Reversible fluorination of graphene : Evidence of a two-dimensional wide bandgap semiconductor.* Physical Review B, 2010. **81**(20): p. 205435.

[152] Sun, C.B., Feng, Y.Y., Li, Y. et al., *Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries.* Nanoscale, 2014. **6**(5): p. 2634-2641.

[153] Zhang, M., Ma, Y.C., Zhu, Y.Y. et al., *Two-dimensional transparent hydrophobic coating based on liquid-phase exfoliated graphene fluoride.* Carbon, 2013. **63**: p. 149-156.

[154] Wang, X., Wang, W., Liu, Y. et al., *Controllable defluorination of fluorinated graphene and weakening of C–F bonding under the action of nucleophilic dipolar solvent.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(4): p. 3285-3293.

[155] Chang, H., Cheng, J., Liu, X. et al., *Facile synthesis of wide-bandgap fluorinated graphene semiconductors.* Chemistry-A European Journal, 2011. **17**(32): p. 8896-8903.
[156] Wang, Z., Wang, J., Li, Z. et al., *Cooperatively exfoliated fluorinated graphene with full-color emission.* RSC Advances, 2012. **2**(31): p. 11681-11686.
[157] Bulusheva, L.G., Tur, V.A., Fedorovskaya, E.O. et al., *Structure and supercapacitor performance of graphene materials obtained from brominated and fluorinated graphites.* Carbon, 2014. **78**: p. 137-146.
[158] Dubois, M., Guerin, K., Ahmad, Y. et al., *Thermal exfoliation of fluorinated graphite.* Carbon, 2014. **77**: p. 688-704.
[159] Jankovský, O., Mazánek, V., Klímová, K. et al., *Simple synthesis of fluorinated graphene : thermal exfoliation of fluorographite.* European Journal, 2016. **22**(49): p. 17696–17703.
[160] Chen, M., Zhou, H., Qiu, C. et al., *Layer-dependent fluorination and doping of graphene via plasma treatment.* Nanotechnology, 2012. **23**(11): p. 115706.
[161] Sherpa, S.D., Paniagua, S.A., Levitin, G. et al., *Photoelectron spectroscopy studies of plasma-fluorinated epitaxial graphene.* Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2012. **30**(3): p. 03D102.
[162] Yang, H., Chen, M., Zhou, H. et al., *Preferential and reversible fluorination of monolayer graphene.* The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(34): p. 16844-16848.
[163] Ho, K.-I., Huang, C.-H., Liao, J.-H. et al., *Fluorinated graphene as high performance dielectric materials and the applications for graphene nanoelectronics.* Scientific reports, 2014. **4**: p. 5893.
[164] Lee, W., Suk, J.W., Chou, H. et al., *Selective-area fluorination of graphene with fluoropolymer and laser irradiation.* Nano Letters, 2012. **12**(5): p. 2374-2378.
[165] Watanabe, N.,Fukuda, M., *Primary cell for electric batteries*. 1970, Google Patents.
[166] Giraudet, J., Delabarre, C., Guérin, K. et al., *Comparative performances for primary lithium batteries of some covalent and semi-covalent graphite fluorides.* Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1365-1372.
[167] Delabarre, C., Dubois, M., Giraudet, J. et al., *Electrochemical performance of low temperature fluorinated graphites used as cathode in primary lithium batteries.* Carbon, 2006. **44**(12): p. 2543-2548.
[168] Guérin, K., Dubois, M.,Hamwi, A., *Electrochemical discharge mechanism of fluorinated graphite used as electrode in primary lithium batteries.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(5-6): p. 1173-1177.
[169] Lam, P.,Yazami, R., *Physical characteristics and rate performance of* $(CF_x)_n$ *(0.33< x< 0.66) in lithium batteries.* Journal of Power Sources, 2006. **153**(2): p. 354-359.
[170] Sun, C.B., Feng, Y., Li, Y. et al., *Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries.* Nanoscale, 2014. **6**(5): p. 2634-2641.
[171] Jeon, I., Ju, M.J., Xu, J. et al., *Edge-fluorinated graphene nanoplatelets as high performance electrodes for dye-sensitized solar cells and lithium ion batteries.* Advanced Functional Materials, 2015. **25**(8): p. 1170-1179.
[172] Toyoguchi, Y., Iijima, T.,Fukuda, M., *Active material for positive electrode of battery*. 1981, US 4271242A.
[173] Giraudet, J., Claves, D., Guerin, K. et al., *Magnesium batteries : Towards a first use of graphite fluorides.* Journal of Power Sources, 2007. **173**(1): p. 592-598.
[174] Rani, J.V., Rushi, S.B., Kanakaiah, V. et al., *Green fluorination of natural graphite and its application in rechargeable magnesium ion transfer battery.* Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(9): p. A1031-A1035.
[175] Xie, J., Li, C., Cui, Z. et al., *Transition-metal-free Magnesium-based batteries activated by anionic insertion into fluorinated graphene nanosheets.* Advanced Functional Materials, 2015: p. n/a-n/a.
[176] Peng, W., Li, H.,Song, S., *Synthesis of fluorinated graphene/CoAl-layered double hydroxide composites as electrode materials for supercapacitors.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(6): p. 5204-5212.
[177] Liu, Q., Chen, D.,Kang, Z., *One-step electrodeposition process to fabricate corrosion-resistant superhydrophobic surface on magnesium alloy.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(3): p. 1859-1867.
[178] Chang, K., Hsu, M., Lu, H. et al., *Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel.* Carbon, 2014. **66**: p. 144-153.
[179] Shen, B., Chen, J., Yan, X. et al., *Synthesis of fluorine-doped multi-layered graphene sheets by arc-discharge.* RSC Advances, 2012. **2**(17): p. 6761-6764.

[180] Yang, Z., Wang, L., Sun, W. et al., *Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning.* Applied Surface Science, 2017. **401**: p. 146-155.

[181] Bharathidasan, T., Narayanan, T.N., Sathyanaryanan, S. et al., *Above 170 water contact angle and oleophobicity of fluorinated graphene oxide based transparent polymeric films.* Carbon, 2015. **84**: p. 207-213.

[182] Matsumoto, N., Mistry, K.K., Kim, J.H. et al., *Friction reducing properties of onion-like carbon based lubricant under high contact pressure.* Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces, 2012. **6**(3): p. 116-120.

[183] Thomas, P., Delbé, K., Himmel, D. et al., *Tribological properties of low-temperature graphite fluorides. Influence of the structure on the lubricating performances.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(5): p. 1095-1099.

Chapitre 2 : Exfoliation de graphite fluoré par choc thermique

1. Introduction 76

2. Procédé de fluoration appliqué aux matériaux carbonés 77
2.1. Identification du composé de départ CF_x idéal 77
2.2. Fluoration dynamique des carbones 78
2.2.1. Mise en œuvre expérimentale 79
2.2.2. Caractérisations physicochimiques des carbones fluorés 81
2.2.2.1. Diffraction des rayons X 81
2.2.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 83
2.2.2.3. Spectroscopie XPS - RMN du solide 84
2.2.2.4. Morphologie par microscopie 87
2.3. Conclusion sur la fluoration du graphite 88

3. Analyse du comportement thermique du graphite hautement fluoré 89
3.1. Evolution générale du matériau par analyse thermogravimétrique 89
3.2. Evolution de la structure cristallographique par analyse DRX 90
3.3. Evolution de la composition chimique par analyse XPS 93
3.4. Corrélation des résultats et proposition de montage expérimental 95

4. Exfoliation de graphite fluoré par choc thermique 96
4.1. Présentation du montage expérimental développé au laboratoire 96
4.1.1. Conditions opératoires 96
4.1.2. Essai d'exfoliation par choc thermique 97
4.2. Propriétés physico-chimiques du matériau issu de l'exfoliation 98
4.2.1. Analyse générale de la structure 98
4.2.2. Détermination du taux de fluoration F/C final 99
4.2.3. Preuves de l'efficience de l'exfoliation 103
4.3. Conclusion sur le matériau graphénique obtenu par choc thermique 108

5. Ouverture de la synthèse de graphène fluoré à d'autres nanocarbones fluorés en tant que précurseurs 109
5.1. Stratégie globale d'exfoliation des nanocarbones fluorés 109
5.1.1. Précurseurs intéressants et leur méthode de fluoration 111
5.1.2. Caractérisation des divers nanocarbones fluorés exfoliés 112
5.2. Conclusion sur les matériaux obtenus par choc thermique 117

6. Conclusion générale sur l'exfoliation thermique 118

1. Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est de mettre en évidence la possibilité d'exfoliation de graphite hautement fluoré sous l'influence de la température, sans utilisation d'espèces intercalées. La précédente étude réalisée au sein du laboratoire était basée sur l'exfoliation thermique de graphite fluoré synthétisé à température ambiante, préparation possible grâce à un mélange catalytique gazeux ($HF/IF_n/F_2$), par un procédé de choc thermique induit par une flamme [1]. Caractérisé par une liaison C-F affaiblie, aussi appelée semi-covalente, l'échantillon de départ sous l'influence de l'élévation de température, présentait une structure propice à l'exfoliation. En effet, la présence de catalyseurs résiduels intercalés (IF_5, IF_6^- ou IF_7) joue un rôle prédominant dans le phénomène d'exfoliation : une phase de désintercalation rapide de ces agents fluorants en phase gazeuse induit une expansion volumique du matériau par d'importants dégagements gazeux. Comme attendu du fait de ces caractéristiques, le choc thermique généré par exposition à une flamme induit une exfoliation/défluoration simultanée.

L'idée d'utiliser le fluor greffé de manière covalente au sein de la matrice carbonée comme agent exfoliant à hautes températures pour synthétiser des graphènes fluorés par choc thermique constitue une extrapolation des études précédentes. Les fluorocarbones volatiles (principalement du type C_nF_{2n+2}), générés par décomposition à une température proche de la température de fluoration, vont vaincre les interactions cohésives de van der Waals entre les feuillets dans le matériau. C'est pour cela que deux paramètres clé doivent être optimisés pour favoriser l'efficience du procédé : une répartition homogène et maximale du fluor, couplée à la mise-en-place de chauffe rapide. Contrairement à la flamme, un meilleur contrôle de l'apport thermique est nécessaire. L'objectif est de décomposer les phénomènes d'exfoliation/défluoration/reconstruction pour établir les mécanismes de référence, et les confronter ensuite à des exfoliations plus novatrices, à savoir électrochimique ou assistée laser femtoseconde.

Dans un premier temps, notre démarche a donc consisté à optimiser les paramètres de fluoration d'un graphite cristallisé, dans notre cas un HOPG, afin d'atteindre une saturation totale des atomes de carbone, passant d'un état d'hybridation sp^2 à un état sp^3. Il a donc été choisi de se focaliser sur une méthode de fluoration faisant intervenir un flux continu de fluor moléculaire F_2, méthode propice à une diffusion du fluor dans le volume du matériau. Pour cela, il convient de se placer dans des conditions sévères par de hautes températures sous pression partielle élevée de fluor pour le précurseur, et ainsi de tangenter l'obtention d'une phase $(CF)_n$ pure, en agissant sur le système [température ; temps] de fluoration. Une fois le

précurseur « optimisé » obtenu, une caractérisation physico-chimique de ce dernier a été réalisée, à la fois pour confirmer la stœchiométrie finale du composé CF_x (autrement dit le rapport atomique F/C), mais aussi pour qualifier la nature de la liaison C-F, une caractéristique à prendre en compte dans le processus d'exfoliation thermique.

Dans un second temps, un triptyque d'analyses en température du graphite hautement fluoré a permis de déterminer une température critique, température à partir de laquelle des phénomènes de défluoration, mais aussi de réduction, entrent en jeu. Suite à cela, il a donc fallu développer un dispositif expérimental, capable d'atteindre rapidement cette gamme de température, dans un environnement neutre, pour produire une large quantité de fluorocarbones et ainsi espérer une exfoliation homogène et efficace. La finalité de ce dispositif réside aussi dans le contrôle du procédé en température, mais aussi la facilité de mise en œuvre.

2. Procédé de fluoration appliqué aux matériaux carbonés

En raison de la forte réactivité du fluor moléculaire et de l'électronégativité élevée de cet élément d'un côté, combiné aux différentes variétés allotropiques du carbone de l'autre, de nombreux produits solides de réaction (CF_x) peuvent être obtenus. Ces composés sont caractérisés par la concentration globale en fluor (rapport atomique F/C), mais aussi par la nature de la liaison C-F, intimement liées aux conditions de fluoration appliquées. Le contrôle et l'ajustement de ces deux leviers offrent un panel d'applications de ces (nano)matériaux relativement larges, tant dans le domaine des composites [2, 3], des lubrifiants solides [4-8] que dans le stockage de l'énergie [9-13].

2.1. Identification du composé de départ CF_x idéal

Dans cette étude, le composé utilisé comme précurseur doit remplir plusieurs critères, afin de maximiser la probabilité d'exfoliation du matériau, en se basant sur l'hypothèse d'une génération de gaz.

Cette thèse s'inscrit dans une problématique de synthèse de graphène fluoré, voire fluorographène dans un cas idéal. Néanmoins, la stabilité thermique de ces composés ne permet pas d'atteindre des particules de stœchiométrie CF_1 par cette méthode, de par la réduction de la liaison C-F induite par la température. Le but est alors de maximiser la concentration de fluor initiale afin de se retrouver au final avec une fonctionnalisation résiduelle, qui peut s'avérer intéressante au niveau des propriétés électrochimiques et tribologiques pour une possible application ultérieure.

Le composé idéal pour ce projet est donc un graphite fluoré, plus précisément hautement fluoré, afin d'avoir le maximum de carbones hybridés sp^3 par formation de liaisons covalentes avec le fluor présent dans le réacteur. La présence d'ilots graphitiques, en 2D dans les feuillets mais aussi 3D sur plusieurs d'entre-eux, est aussi minimisée. Ce point doit favoriser une exfoliation homogène.

2.2. Fluoration dynamique des carbones

Pour accomplir ce challenge, le choix de la méthode de fluoration s'est porté sur une fluoration dynamique du graphite de départ, i.e. sous flux continu contrôlé de fluor moléculaire pur. En effet, la disposition de l'échantillon dans une atmosphère en permanence saturée de fluor sera vectrice d'une diffusion facilitée des atomes de fluor dans l'espace de van der Waals, tout cela à une température suffisante pour induire un greffage de manière covalente.

L'échantillon à fluorer, préalablement disposé dans une nacelle en nickel, est placé dans un réacteur cylindrique en nickel passivé (couche de NiF_2), sous flux de fluor gazeux. Hormis le débit de gaz injecté qui reste un paramètre propre à cette méthode de fluoration, les paramètres classiquement modifiables sont la température à l'intérieur de l'enceinte (de l'ambiante à 700 °C environ) et la durée de la fluoration (quelques minutes pour une fluoration de surface, ou pour un matériau très réactif, à quelques heures).

Ces deux paramètres vont influer à la fois sur la cinétique de la fluoration du carbone, mais aussi sur la structure du carbone ainsi formé, selon la réaction :

$$C_{(s)} + \frac{x}{2} F_{2(g)} \rightarrow CF_{x(s\ ou\ g)}$$

Il est important d'avoir à l'esprit qu'avant, mais aussi après toute fluoration de matériaux via cette méthode, l'atmosphère intra-réacteur est neutralisée. En effet, cette première étape du processus sert à évacuer les traces d'humidité présentes dans l'enceinte, pouvant être la source de réaction avec le fluor entrant, et menant à la formation d'acide fluorhydrique HF. Une fois la fluoration réalisée pendant la durée cible, l'atmosphère doit ensuite être dépourvue de toute trace de fluor résiduel, c'est pourquoi un balayage à l'azote est réalisé. Poussé vers la sortie du réacteur en direction du piège, le gaz réactif va ensuite réagir avec de la chaux sodée, pour passer à l'état solide par formation de fluorures ($CaF_{2(s)}$ ou $NaF_{(s)}$).

Pour poursuivre sur la fluoration dynamique, cette fois-ci dans le cas concret de l'étude menée, les paramètres utilisés pour atteindre la stœchiométrie cible vont être détaillés dans la partie suivante.

2.2.1.Mise en œuvre expérimentale

Le dispositif expérimental développé au laboratoire, que l'on retrouve en **Figure 19**, octroie sur une grande modularité des paramètres, à la fois en termes de composition de gaz, que de température ou de flux gazeux. Le contrôle informatique dans ce montage, mais aussi plusieurs capteurs de pression et de température, confèrent au manipulateur le contrôle ainsi que le suivi de la réaction en temps réel.

Figure 19 - Enceinte de fluoration statique/dynamique contrôlé par ordinateur, développé au laboratoire

Pour la plupart des carbones fluorés, le premier révélateur de l'efficience de la fluoration est le rapport atomique F/C, rapport entre la quantité de fluor greffé au précurseur, et le carbone contenu. Une première approximation de cette quantité est généralement déterminée grâce à la prise de masse de l'échantillon durant l'interaction gaz-solide. En effet, pour les structures graphitiques bien organisées, les températures de fluoration conventionnelles (350-650 °C) ne permettent pas la génération massive d'espèces gazeuses fluorées, issues de la dégradation de domaines fluorocarbonés. Autrement dit, l'estimation du rapport F/C par prise de masse n'est pas sous-estimée par la perte de carbone en CF_4 ou C_2F_6 gazeux par exemple.

Dans le cas présent, la fluoration s'étant déroulée à haute température, la compétition entre les deux phénomènes fluoration/dégradation peut annihiler cette étude préliminaire, l'échantillon subissant une perte de masse. Néanmoins, une autre observation, cette fois-ci plus qualitative, peut s'avérer être un indicateur sur l'avancement de la fluoration. En effet, la diminution de conductivité électronique induite par la fluoration, synonyme d'ouverture de la bande interdite du composé, aura une répercussion sur l'aspect visuel du carbone fluoré, passant de gris brillant à blanc mate pour une structure de composition proche de CF_1. Un aperçu de l'échantillon avant et après fluoration est visible sur la **Figure 20**.

Figure 20 – Aperçu de l'échantillon d'HOPG brut (gauche), et du même échantillon après fluoration dynamique, de structure CF_1 (droite)

La procédure de fluoration systématiquement employée pour les expériences sur l'HOPG est la suivante :

- Mise sous vide primaire d'un morceau d'HOPG (environ 20x10x2mm) pendant 60 minutes, pour retirer toute trace d'humidité ;
- Montée en température, à 10 °C/min, jusqu'à une valeur cible T_{cible}, et palier pendant 30 minutes ;
- Remplissage du réacteur avec F_2 (40 mL/min) et ouverture de la portion reliée au piège, à débit et durée imposés ;
- Balayage sous N_2 (100 mL/min) jusqu'au retour à température ambiante.

Le **Tableau 1** reprend les différentes fluorations réalisées pour obtenir le précurseur idéal pour cette méthode de fluoration, précurseur qui sera ensuite repris dans le chapitre sur l'exfoliation laser.

Tableau 1 - Paramètres expérimentaux de la fluoration dynamique de l'HOPG

Echantillon	Température de fluoration (°C)	Temps de fluoration (min)	Aspect du produit
HOPG-1	550	360	surface grise mate / cœur gris
HOPG-2	600	360	surface blanche mate / cœur gris
HOPG-3	650	360	blanc mate

En premier lieu, il convient de dresser un constat sur les conditions de fluoration pour tangenter la synthèse d'une phase purement $(CF)_n$. Partant d'un précurseur hautement cristallisé, l'énergie nécessaire pour la formation d'une liaison C-F demeure élevée, ce qui impose des températures de réactions importantes, typiquement supérieures à 600 °C voire

650 °C. Pour des raisons purement pratiques et sécuritaires, le temps de fluoration n'a jamais excédé 6h, la fluoration nécessitant une surveillance assidue dans de telles conditions.

Les deux premiers essais, partiellement concluants, montraient qualitativement des structures intermédiaires en termes de stœchiométrie. Plus la température est élevée, plus les couches externes sont converties en CF_1 transparentes. Néanmoins, le cœur du précurseur reste relativement peu converti, pour ne pas dire intact. Une fois de plus, il faut rappeler que l'enjeu réside dans une structure uniforme, avec une diffusion dans tout le volume des atomes de fluor et un changement d'hybridation de tous les atomes de carbone. L'échantillon HOPG-3, synthétisé à 650 °C pendant 6h, quant à lui, est sorti du four complètement blanc, avec une légère exfoliation partielle durant la fluoration, qui a engendré une augmentation de l'épaisseur du précurseur. Visuellement intéressant, et assimilable à un carbone hautement fluoré de par sa couleur uniforme dans le volume, l'HOPG-3 a été caractérisé, afin de déterminer s'il pouvait s'apparenter au candidat idéal pour cette méthode d'exfoliation.

2.2.2. Caractérisations physicochimiques des carbones fluorés

Comme évoqué précédemment, la coloration post-fluoration est un bon indicateur concernant l'état d'avancement de la fluoration, mais restant exclusivement qualitatif, il convient d'analyser l'échantillon. Le panel d'analyses réalisées permet de définir la structure du matériau, de confirmer le ratio F/C induit par ces paramètres de fluoration, mais aussi d'appréhender les interactions avec le fluor, au niveau de la force de liaison mais aussi de la chimie de surface.

2.2.2.1. Diffraction des rayons X

En premier lieu, afin d'avoir une indication sur l'organisation structurale du matériau, notamment sur sa cristallinité après le traitement de fluoration, l'échantillon obtenu a été comparé à la réponse du précurseur brut. Les données ont été enregistrées entre 5 et 70° en 2θ, à température ambiante (**Figure 21**).

Le diffractogramme X de l'HOPG de départ présente un pic intense à 26,5° en 2θ, pic caractéristique de la réflexion (002) du graphite. Cette position, liée à une distance inter-réticulaire $d_{(002)}$ de 0,34 nm selon la loi de Bragg, correspond à la distance entre deux feuillets de graphène bien parallèles. La largeur à mi-hauteur de ce pic, permettant de remonter à la longueur de cohérence selon l'axe z, i.e. l'axe perpendiculaire aux plans carbonés, s'élève ici à plusieurs centaines de nanomètres selon la formule de Scherrer (510 nm), comme mentionnée dans le **Tableau 2**. Cette valeur témoigne d'un ordre cristallin initial important, confirmant la

nécessité de travailler dans des conditions de fluoration drastiques pour induire la diffusion à cœur des atomes de fluor.

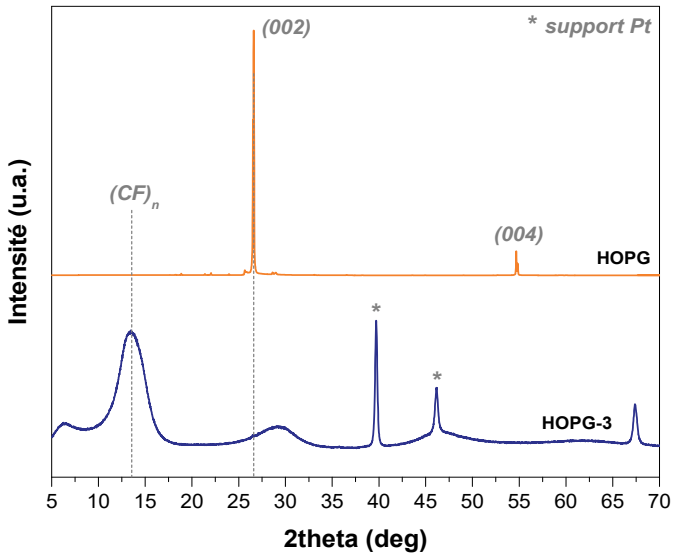


Figure 21 - Diffractogrammes X du graphite de type HOPG avant et après fluoration dynamique sous fluor moléculaire (6h à 650°C) (source Cu kα = 1,54Å)

Une fois la fluoration réalisée, la réponse de l'échantillon diverge littéralement de celle de l'HOPG. En effet, deux contributions sont observées, plus précisément dans la première moitié de la gamme d'analyse. La phase $(CF)_n$, synonyme de séquences d'empilement du type (…FCF FCF…), est révélée par le pic large de diffraction à 13,5°. La présence de fluor dans l'espace interfeuillet affaiblit les interactions de van der Waals, ce qui est confirmé par une distance de 0,61 nm dans ce cas. S'ajoute à cela une autre réponse, avec un pic peu intense mais relativement large, situé aux alentours de 30° en 2θ. Celui-ci est associé à un plan (002) relié à une structure graphitique fonctionnalisée. Un zoom sur ce pic, mentionné ultérieurement en **Figure 28**, dévoile une faible contribution, suggérant un résidu de domaines graphitiques purs dans un environnement fluoré massif. La largeur importante du pic à 27° en 2θ associé à de faibles longueurs de cohérence post-fluoration (environ 28 nm) est expliquée par une amorphisation induite par ce traitement chimique à haute température.

Globalement, l'échantillon est représentatif d'une phase $(CF)_n$, avec une majorité de domaines fluorés, source d'affaiblissement des interactions entre les feuillets et une distance interlamellaire de 0,61 nm. La phase $(C_2F)_n$, intermédiaire possible, possède une $d_{(002)}$ de 0,8 nm, soit 11° en 2θ.

Tableau 2 - Valeurs caractéristiques des deux types d'empilements, graphite ou graphite fluoré, perpendiculaires aux feuillets, déduites des positions des pics de diffraction

	Position (deg)	Distance hkl (nm)	Longueur Lc selon l'axe c (nm)
Distance (002) / Graphite	26,5	0,34	510,0
Phase $(CF)_n$ / F-Graphite	13,5	0,65	27,8

2.2.2.2. *Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier*

Un graphite pur n'ayant pas de réponse particulière en spectroscopie infrarouge, cette technique de caractérisation se trouve intéressante pour mettre en lumière une fonctionnalisation chimique. En effet, la présence de groupements chimiques, différents de la simple liaison covalente C-C constitutive du graphite, induit des vibrations à des fréquences caractéristiques du type de liaisons, mais aussi de l'environnement.

Dans notre cas, les groupements fluorés greffés au sein du matériau entrent en vibration par absorption de l'énergie apportée par le rayonnement infrarouge, ce qui entraine une diminution de l'intensité de l'onde transmise. La gamme spectrale révélatrice de la fonctionnalisation par des atomes de fluor se situe entre 1000 et 1500 cm^{-1}, dans le cas de CF_x purs.

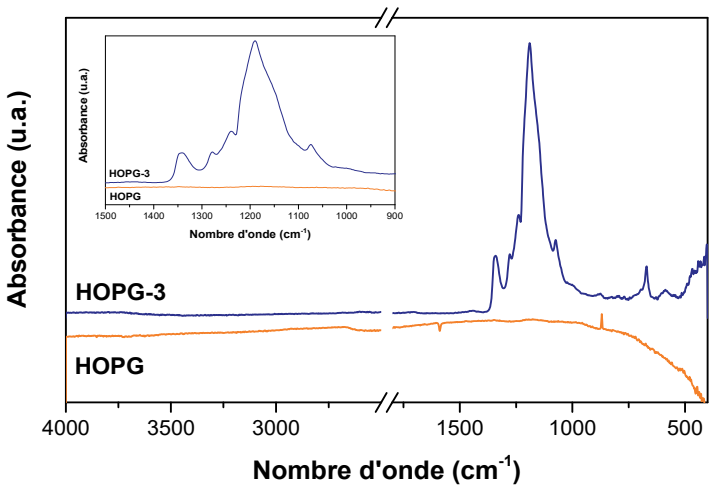


Figure 22 - Spectres infrarouge mettant en évidence la fluoration du précurseur HOPG

Les spectres en **Figure 22** témoignent de la variation chimique du composé, avec une bande de vibration principale à 1199 cm^{-1}, propre à la vibration d'une liaison C-F covalente. De plus, l'épaulement que l'on retrouve à plus bas nombre d'onde, et donc à plus faible énergie

de vibration, est caractéristique d'une liaison C-F moins forte. Ces informations confirment l'observation faite via l'analyse par diffraction des rayons X.

Une autre bande de vibration, située à 1350 cm^{-1}, est assignée aux bandes de vibration de motifs CF_2, formés par rupture de feuillets durant la fluoration. Ces groupements se situent majoritairement au niveau des défauts, mais aussi des bords de plan, sites relativement réactifs [14-17].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique qualitative pour remonter à l'efficience de la fluoration, mais il est nécessaire de quantifier la concentration de fluor, mais aussi sur les groupements fonctionnels greffés.

2.2.2.3. Spectroscopie XPS - RMN du solide

Les spectres XPS ont été collectés avec une énergie de passage de l'analyseur de 100 eV pour les spectres en haute définition et de 500 eV pour le spectre général. Ces spectres ont été enregistrés avec une fente correspondant à une surface d'analyse de l'ordre de $4x6mm^2$.

Les pics ont été déconvolués en plusieurs composantes avec soit une fonction symétrique (un mélange de Gaussienne-Lorentzienne GL), soit une fonction asymétrique dans le cas du carbone hybridé sp^2. La quantité, ainsi que le pourcentage atomique des éléments présents à la surface, ont été déterminés par l'intégration de chaque composante en tenant compte de la fonction de transmission du spectromètre, de la section efficace et du libre parcours moyen de chaque niveau de cœur.

L'analyse de l'échantillon par spectroscopie XPS à température ambiante, que l'on retrouve en **Figure 23**, révèle uniquement la présence de carbone et de fluor. Aucune trace d'oxygène n'a été détectée, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle les défauts primitifs, comme des liaisons pendantes, se sont saturés en formant des liaisons covalentes avec les atomes de fluor environnants. Dans le cas contraire, une remise à l'air post-fluoration aurait entrainé une réponse positive de cet élément lors de l'analyse.

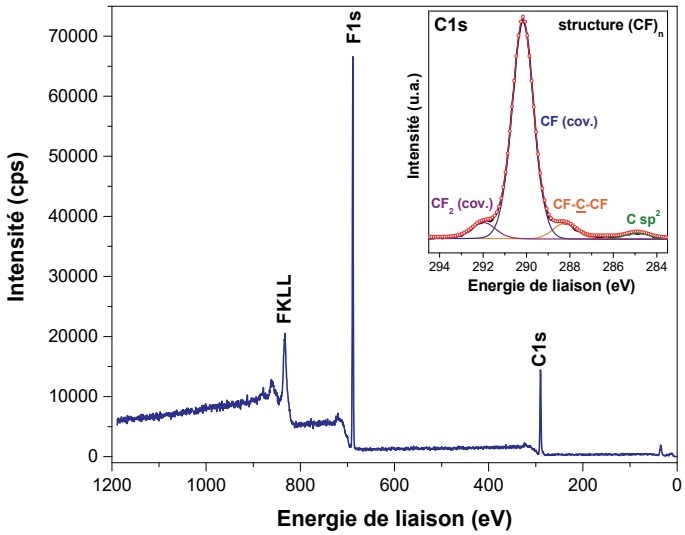


Figure 23 - Spectre XPS de l'échantillon de graphite fluoré HOPG-3, avec aperçu de la déconvolution de la réponse du seuil 1s du carbone, mettant en évidence la présence d'une phase de type $(CF)_n$

Comme mentionné dans le **Tableau 3**, la décomposition du spectre C1s met en évidence l'empilement caractéristique d'une structure $(CF)_n$ quasi-pure, puisque l'allure du pic laisse transparaitre la présence d'atomes de carbone hybridés sp^2 malgré la fluoration. La contribution située à 288,2 eV représente un enchainement atomique de type CF-C-CF, caractéristique d'une structure de type $(C_2F)_n$, phase intermédiaire avant le changement d'hybridation de sp^2 vers sp^3 de tous les atomes de carbone. Concernant le seuil 1s de l'élément fluor F, il permet de déterminer la quantité atomique présente au sein de la zone sondée lors de l'analyse, directement lié à un atome de carbone.

Tableau 3 – Résultats de la déconvolution des spectres C1s et F1s pour le précurseur, avec compensation pas un canon à électrons [1]

	C(sp^2)	C-CF_x	CF-C-CF	C-F	CF_2	F 1s
Position (eV)	285,0	286,5	288,2	290,1	291,9	688,7
%Atomique	1,2	0,3	3,1	40,8	3,2	51,4

La contribution majoritaire, associée à la présence de liaisons C-F caractéristiques des atomes dans le plan, indique aussi par son fort caractère isolant lors de l'analyse, une covalence bien établie entre les deux atomes. La compensation nécessaire par un canon à électrons atteste de la force importante qui existe entre les deux nuages électroniques.

Les résultats tirés des spectres C1s et F1s ont ensuite permis de déterminer une stœchiométrie propre à l'échantillon de graphite fluoré : avec des pourcentages atomiques en carbone et en fluor de 48,6% et 51,4% respectivement, la spectroscopie XPS confirme l'hypothèse initiale, puisque l'échantillon s'apparente à un carbone fluoré $CF_{1,06}$.

Une fois le ratio global F/C déterminé, il apparait nécessaire de confronter les environnements chimiques des carbones obtenus par XPS à ceux mis en évidence par spectroscopie RMN du solide. Agissant comme une véritable sonde locale, cette technique appuie les résultats précédents, et confirme les groupements fluorés en présence, ainsi que la covalence des liaisons. Un accord XPS (technique sondant la surface, sur une profondeur de 5 à 10 nm) / RMN (technique sondant le volume) est révélateur de l'homogénéité de l'échantillon.

La **Figure 24a** renvoie au spectre ^{13}C de l'échantillon d'HOPG fluoré, obtenu après une acquisition réalisée à une vitesse de rotation de 10 kHz. Il faut noter qu'une partie de l'échantillon a été broyée pour permettre la préparation de l'analyse en rotation à l'angle magique (MAS). Tout d'abord, l'allure générale du spectre confirme les informations précédemment déterminées par spectroscopie XPS. En effet, on constate tout d'abord la présence d'une bande à 89 ppm, bande caractéristique des liaisons C-F dans une structure ex-graphitique [18]. De plus, l'exclusivité de cette bande vient donc appuyer les pourcentages atomiques dans l'échantillon, avec 48,6% de carbone et 51,4% de fluor. Néanmoins, un ratio F/C légèrement supérieur à 1, synonyme de présence de groupements fonctionnels fluorés plus complexes, de type CF_2 voire CF_3. Les contributions de ces derniers, vers 110 ppm, ne sont pas clairement visibles sur le spectre. Une légère dissymétrie au niveau de la base de la bande isotropique est perceptible, aux alentours de 95 ppm/TMS, pouvant s'apparenter à des groupements CF_2 (110 ppm). En outre, les quelques ilots d'atomes de carbone n'ayant pas changé d'état d'hybridation lors de la fluoration ne sont pas détectés lors de cette analyse RMN, a contrario de l'analyse XPS. L'absence d'une bande à 42 ppm souligne que la phase $(C_2F)_n$ est très minoritaire. L'épaulement de la bande isotrope vers -170 ppm des liaisons C-F (-190 ppm) en RMN du fluor ^{19}F traduit néanmoins la présence de cette phase intermédiaire.

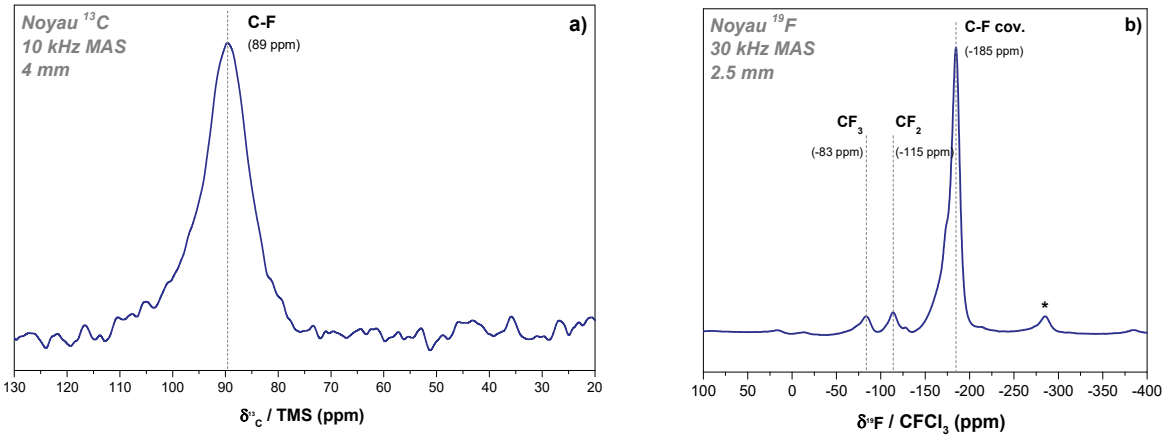


Figure 24 - Spectres RMN du solide enregistrés pour les noyaux a) ^{13}C (10 kHz) et b) ^{19}F (30 kHz) présents dans l'échantillon de graphite fluoré, en rotation à l'angle magique

Les résultats en RMN ^{19}F présentés en **Figure 24b** confirment la présence du panel exhaustif des groupements fonctionnels fluorés possibles au sein du matériau, avec en grande majorité des groupements de type C-F, propre à la fonctionnalisation des atomes de carbone dans le plan de C hybridés sp^3. Les contributions des groupements CF_2 et CF_3 à -115 ppm et −83 ppm/$CFCl_3$ respectivement mettent en lumière la fonctionnalisation au niveau des bords de plan, mais aussi des défauts créés lors de la phase de fluoration par décomposition.

Le couplage des deux techniques de caractérisation offre une double possibilité d'extrapolation des informations. En effet, après avoir déterminé la stœchiométrie exacte de notre précurseur après fluoration grâce à la spectroscopie XPS, le protocole de fluoration a pu être validé. L'obtention d'une phase $(CF)_n$, composée majoritairement de groupements fluorés de type C-F, se présente comme une première étape réussie dans le procédé de synthèse de graphène fluoré par choc thermique. Cette répartition homogène du fluor dans la matrice se présente comme un atout majeur pour une génération de fluorocarbones volatiles, visant à expandre la porosité et isoler les feuillets de fluorographène. Le taux d'ilots de C hybridés sp^2 est insuffisant pour être détecté. Ces résidus du graphite original, 2D ou 3D, sont autant d'ancrages gênant l'exfoliation, par des interactions de van der Waals plus fortes que dans les CF_x.

2.2.2.4. Morphologie par microscopie

Pour avoir un aperçu de la morphologie du graphite après fluoration, des clichés ont été enregistrés par MEB (**Figure 25**). Malgré une structure globale compacte, il semble qu'après la fluoration, les feuillets externes des particules se sont plissés, avec pour certains des décollements de la surface.

Il est nécessaire de rappeler que les conditions opératoires de fluoration se veulent relativement sévères pour parvenir à synthétiser une phase $(CF)_n$. Des temps d'exposition longs sous de fortes températures sont obligatoires pour obtenir une diffusion uniforme dans le volume des atomes de fluor. Lors de ce traitement, la forte réactivité du fluor moléculaire vis-à-vis de certains sites privilégiés (atomes de bords de plan ou défauts) engendre un phénomène de compétition entre la fluoration du matériau d'un côté, et la décomposition sous forme de gaz de l'autre. Inévitable, cette dernière peut expliquer la morphologie de surface, caractéristique d'une exfoliation partielle.

Le taux de fluoration étant tellement élevé, la réalisation de clichés avec un grossissement supérieur s'est avérée délicate, les électrons s'accumulant à la surface de l'échantillon.

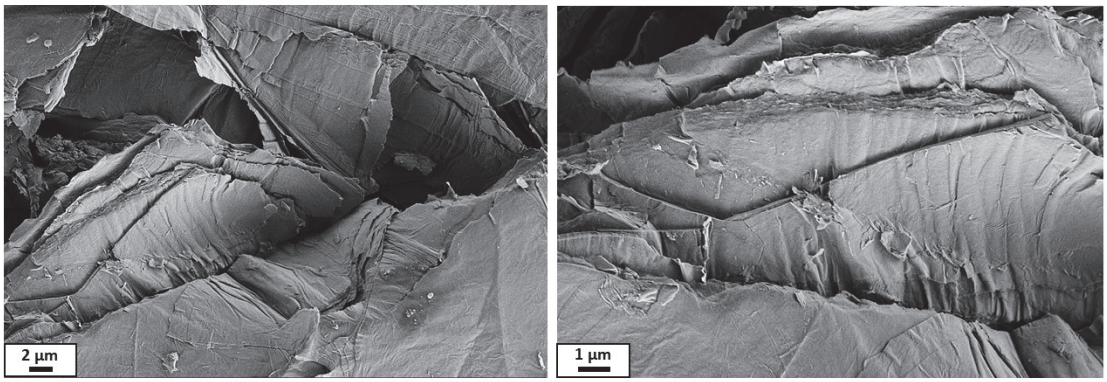


Figure 25 - Clichés de MEB réalisés pour l'échantillon initial de graphite hautement fluoré CF_1

2.3. Conclusion sur la fluoration du graphite

L'un des objectifs secondaires de ce projet était de synthétiser une phase $(CF)_n$ pure dans un échantillon massif. Pour surmonter ce challenge, il convient de se placer dans des conditions de fluoration relativement drastiques. Partant d'un graphite hautement cristallisé, il a fallu s'orienter vers une méthode de fluoration dynamique favorisant la diffusion du fluor moléculaire au sein de la matrice carbonée. Cette synthèse se réalisant à haute température, mais aussi sous une pression de 1 bar de fluor, il convient de déterminer les paramètres expérimentaux nécessaires au greffage homogène du fluor, tout en limitant le phénomène compétitif de décomposition par génération de gaz fluorés.

Après quelques essais de fluoration, un matériau blanc mate a été obtenu, caractéristique d'un carbone hautement fluoré. Les analyses physico-chimiques ont montré que le matériau de rapport F/C égal à 1 était une phase $(CF)_n$ quasi-pure, puisque de faibles domaines résiduels demeuraient malgré tout graphitiques (visible uniquement par XPS). De nature covalente, la liaison C-F a été étudiée par différentes techniques spectroscopiques

mettant en avant des groupements CF_2/CF_3 minoritaires. La conversion des feuillets de graphène en fluorographène engendre un affaiblissement des interactions de van der Waals, malgré un aspect compact observé à l'échelle microscopique.

L'étape suivante consiste à étudier ce composé en température, afin de déterminer la gamme de température dans laquelle l'activation thermique des mécanismes de défluoration va s'opérer, et ainsi permettre l'exfoliation attendue.

3. Analyse du comportement thermique du graphite hautement fluoré

Cette partie traite de l'étude du comportement du graphite hautement fluoré sous l'influence de la température, afin de confirmer, ou bien dégager, un mécanisme de formation des gaz, mais aussi de reconstruction des plans de carbone sous forme de graphène fluoré. Pour cela, trois méthodes complémentaires de caractérisations ont été mises en œuvre :

- l'analyse thermogravimétrique couplée spectrométrie de masse ;
- la diffraction des rayons X ;
- la spectroscopie XPS (en collaboration avec l'IS2M à Mulhouse).

3.1. Evolution générale du matériau par analyse thermogravimétrique

La **Figure 26a** représente le comportement du précurseur fluoré sous atmosphère inerte, entre température ambiante et 1000 °C, avec une vitesse de montée de 5°C/min. Partant du principe que la phase en présence est un composé CF_1, la perte de masse de masse totale de 79% correspond à une réduction théorique de 61% d'atomes de fluor. De ce fait, plus de la moitié des atomes de carbone initiaux (55%) sont conservés lors de l'activation thermique, après une forte dégradation entre 575 et 625 °C. Ces résultats sont en totale adéquation avec les travaux préliminaires de Dubois et al [1], mettant en avant la formation de composés volatiles primaires, tels que CF_2 ou encore C_2F_4 par dimérisation de CF_2, ou plus généralement des espèces C_nF_{2n+2}. Généralement, la réaction de décomposition en chaîne implique la formation de différents produits fluorés, jusqu'à des molécules de type C_nF_{2n+2}.

L'analyse des produits de décomposition en parallèle vient confirmer ces propos, puisque l'on détecte la génération de fragments CF_2^+ à partir de 575-600 °C, mais surtout CF_3^+ avec la présence d'un pic intense centré à 620 °C (**Figure 26b**). Il est à noter que le dispositif d'analyse utilisé ne permet pas de détecter des fragments m/z élevés, ce qui limite la mise en évidence de fluorocarbones volatiles de plus hauts poids moléculaires.

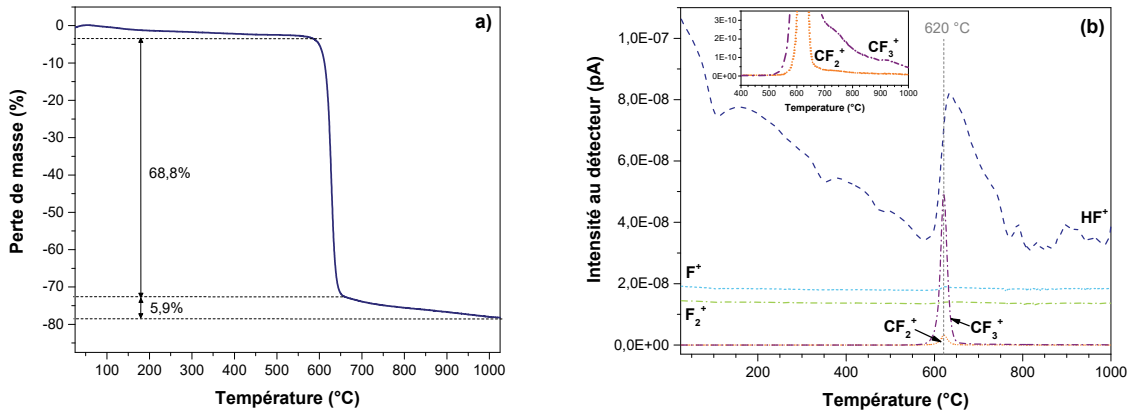


Figure 26 - a) Analyse thermogravimétrique du précurseur hautement fluoré sous atmosphère inerte, avec une vitesse de montée constante de 5 °C/min, et b) mise en évidence des fluorocarbones volatiles issus de la décomposition par Spectrométrie de Masse

Toutes les espèces fluorées possibles ont été envisagées, y compris des traces possibles d'acide fluorhydrique HF, correspondant au fragment m/z de 20. Initialement constitué uniquement de carbone et de fluor, la présence d'hydrogène nécessaire à la formation du composé HF est donc liée à l'environnement d'analyse. De plus, il faut noter que la quantité d'HF dégagée est très faible, avec une intensité légèrement supérieure au bruit de fond d'analyse. A la température de génération de ce fragment, à savoir 600 °C, de l'eau potentiellement physisorbée au début d'analyse serait déjà retirée, ce qui permet d'attribuer cette apparition d'eau aux traces d'humidité présentes dans le gaz vecteur. Cette espèce semble être générée à une température similaire, mais elle décroit plus lentement que le fragment CF_3^+, fragment primaire de fluorocarbones de type C_nF_{2n+2}. Cette étape de diminution de la concentration en atomes de fluor peut s'accompagner de réorganisation des plans de graphène fluoré, avec un empilement plus compact de la structure.

3.2. Evolution de la structure cristallographique par analyse DRX

Dans un second temps, il convient d'étudier l'évolution de la phase $(CF)_n$ synthétisée, dans une gamme de températures similaires à l'analyse thermogravimétrique précédente. Le but de cette étape réside dans la compréhension des mécanismes de réduction et de reconstruction lors d'une activation thermique, mais surtout dans la détermination d'une température critique, à laquelle les changements majeurs s'opèrent.

Placé dans une cellule spécifique sous atmosphère inerte (Argon), l'échantillon a été disposé sur un ruban de platine, connecté à un contrôleur de température pour réaliser les variations thermiques au sein de la cellule d'analyse. En termes de conditions opératoires, la

procédure d'acquisition systématiquement employée pour toutes les analyses DRX est la suivante :

- Lancement du programme d'analyse par DRX, entre 5 et 70° en 2θ, d'une durée de 20 minutes ;
- Augmentation en température de 50 °C du dispositif, avec une vitesse de 10 °C/min ;
- Stabilisation du système pendant 30 minutes, afin de permettre une diffusion suffisante de la chaleur au sein du matériau ;

Ce cycle, caractéristique d'une température d'analyse, est répété tous les 50 °C, et ce jusqu'à 900 °C.

La **Figure 27** regroupe les diffractogrammes de l'échantillon de graphite fluoré, enregistrés tous les 50 °C entre la température ambiante et 900 °C, représentés entre 5 et 37° en 2θ, intervalle le plus révélateur des changements structuraux.

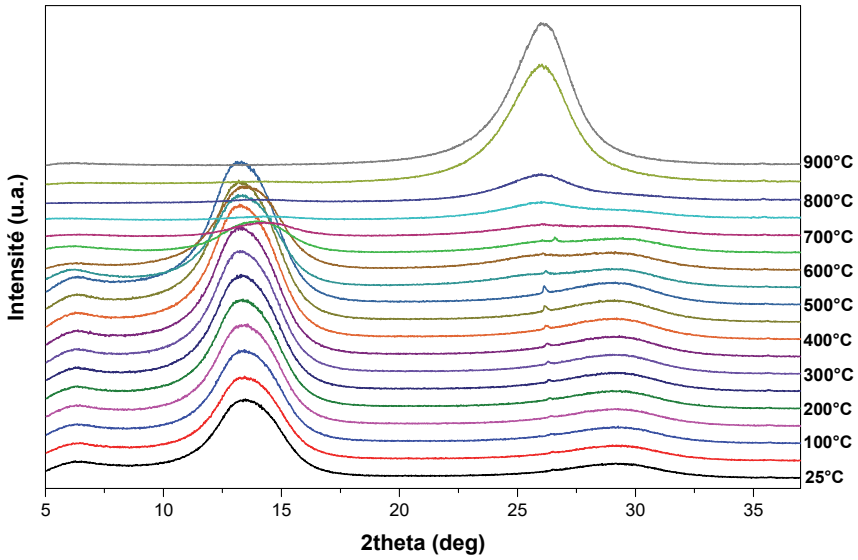


Figure 27 - Evolution des diffractogrammes X pour le précurseur fluoré CF_1 sous atmosphère inerte

En premier lieu, si on s'intéresse au diffractogramme de l'échantillon de départ, deux pics majoritaires sont observés, dans la gamme 5-35°. Tout d'abord, la phase $(CF)_n$, i.e. un empilement de séquences atomiques de type (…FCF FCF…), est clairement mise en évidence au niveau du pic à 14,7°. La deuxième observation se situe aux alentours de 30°, avec un large pic de diffraction que l'on peut attribuer à la distance inter-réticulaire des plans (002), non pas d'un graphite pur, mais d'un graphite fonctionnalisé. Ce pic est aussi attribué par certains auteurs à la (100) de la phase $(CF)_n$. Il convient néanmoins de remarquer une très légère contribution à 26°, liée à la présence de domaines graphitiques résiduels, mais défectueux.

La largeur des pics constatée suggère des domaines de cohérence faibles, largement expliqués par l'omniprésence de domaines fluorés, après une fluoration dynamique durant laquelle des phénomènes de dégradation et d'amorphisation entrent en jeu.

Afin de comprendre les différentes étapes de l'exfoliation thermique du graphite fluoré, le focus a été placé sur la variation de l'allure du pic (002) aux alentours de 30°, composé de contributions de graphites pur et fluoré. La **Figure 28a** représente un exemple de déconvolution du pic, entre 20 et 35°, révélatrice des deux contributions au sein du pic. Pour chaque température, le calcul de l'aire des deux fonctions lorentziennes $(002)_{Graphite}$ et $(002)_{F\text{-}Graphite}$ s'est effectué pour des paramètres rigoureusement fixes pour permettre la comparaison, avec 26,04° et 29,50° comme positions respectives.

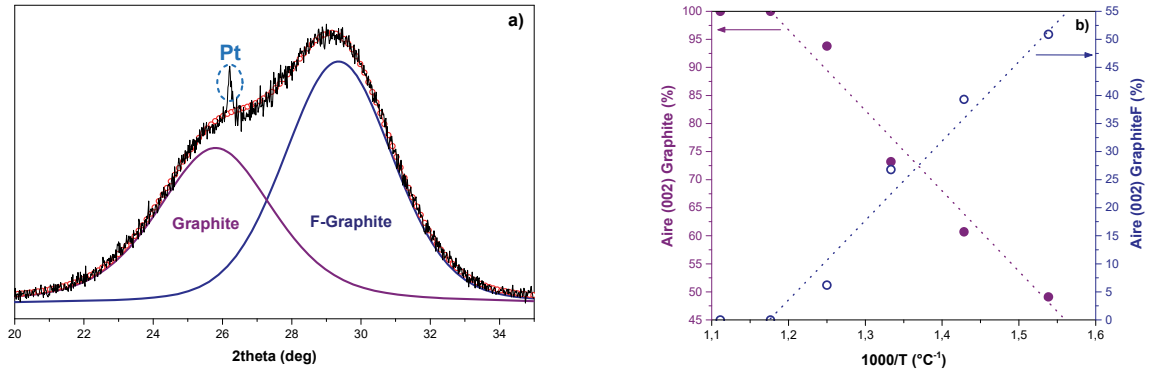


Figure 28 – a) Exemple de déconvolution du pic caractéristique de la distance inter-réticulaire (002) avec deux fonctions Lorentziennes, et b) évolution des aires intégrées des deux contributions (● pour la contribution « graphite pure » et O pour celle « graphite fluoré ») en fonction de l'inverse de la température

Deux régimes semblent apparaitre dans le traitement des données. En effet, la structure est stable jusqu'à 550-600 °C, selon les positions de pics semblables, ainsi que les aires inchangées. Au-delà, le pic représentatif de la structure $(CF)_n$ varie, avec un léger décalage en position, mais surtout une décroissance drastique de l'intensité. Au même moment, on observe la diminution de la contribution « F-Graphite » (défluoration) au profit de la contribution « Graphite » selon un processus qui s'apparente à une reconstruction. Afin d'avoir une meilleure visibilité sur les variations qui s'opèrent durant la montée en température, les aires des contributions ont été représentées en fonction de l'inverse de la température. En effet, des domaines de linéarité dans l'évolution du comportement du matériau seraient alors révélateurs de phénomènes d'activation thermique, propres aux hypothèses de départ sur les mécanismes mis en jeu.

La **Figure 28b** regroupe les évolutions pour la partie graphitique de la raie, et la partie fluorée. La première observation se situe à partir de 650 °C : après une omniprésence de domaines de type $(CF)_n$ malgré quelques domaines encore graphitiques, la

décomposition/réduction déjà engagée entraîne une équivalence des deux contributions. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les zones hybridées sp^2 agissent comme des points de départ de la reconstruction, puis l'expansion de domaines graphitiques, en accord avec les résultats obtenus par ATG-SM. A partir de cette température, ce qui équivaut à des rapports 1000/T plus faibles, des changements drastiques sont observables, avec des tendances linéaires inverses pour les deux contributions. L'élimination progressive des atomes de fluor, n'ayant pas été sollicités dans la génération des gaz fluorés pour l'exfoliation, explique la diminution de la proportion de phase $(CF)_n$, au profit de feuillets de graphène désordonnés.

3.3. Evolution de la composition chimique par analyse XPS

Dans un troisième temps, après avoir étudié l'évolution de l'échantillon dans sa globalité mais aussi de sa structure sous l'influence de la température, la prochaine étape consiste à confirmer le mécanisme envisagé par une analyse spectroscopique complémentaire, à savoir par XPS, dans une gamme de températures similaire. L'évolution des spectres va permettre de suivre l'environnement local des deux atomes présents initialement au sein du précurseur fluoré (C et F), mais aussi le type de liaisons mises en jeu, grâce à l'énergie de liaison. Cette technique s'avère pertinente notamment pour suivre la covalence de la liaison C-F, et venir conforter les hypothèses précédemment établies.

Ces analyses ont été réalisées à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M), grâce à une collaboration avec Samar Hajjar-Garreau et Laurent Simon.

L'échantillon a été disposé sur un ruban de platine sous atmosphère inerte (Argon), connecté à un contrôleur de température pour réaliser les variations au sein de la cellule d'analyse. En termes de conditions opératoires, la procédure d'acquisition systématiquement employée pour toutes les analyses XPS est la suivante :

- Augmentation en température du dispositif, avec une vitesse de 5 °C/min ;
- Stabilisation du système pendant 20 minutes ;
- Retour à température ambiante pour l'analyse de l'échantillon.

Ce cycle, caractéristique d'une température d'analyse, est répété tous les 100 °C, puis tous les 50 °C, et ce jusqu'à 850 °C.

La **Figure 29** reprend l'évolution des spectres XPS pour les seuils 1s des atomes de carbone et de fluor en fonction de la température, sans utilisation de canon à électrons. Aucune modification notable n'est détectée pour les spectres entre l'analyse à température ambiante et celle à 600 °C, les profils restent les mêmes et les positions inchangées. La matrice saturée en fluor étant isolante, les effets de charge des électrons entrainent un déplacement vers les plus

hautes énergies de liaison, ce qui nécessite l'utilisation d'un canon à électrons pour compenser cette divergence. Comme évoqué dans la partie analyse du précurseur, une phase $(CF)_n$ quasi-pure a été obtenue, avec une proportion majoritaire de liaisons C-F covalentes, quelques groupements CF_2 mais aussi quelques carbones de cœur n'ayant pas réagi avec le fluor, en accord avec l'analyse DRX opérée.

Les premières variations détectées s'opèrent à partir de 600 °C, et ce jusqu'à la température maximale d'analyse de 850 °C. En premier lieu, deux régions avec des comportements électroniques différents font leurs apparitions, avec l'émergence de domaines conducteurs au sein de la majorité isolante. La distinction des deux est possible grâce au comportement vis-à-vis d'un canon à électrons. En effet, la nature conductrice correspond à des liaisons proches d'environnements conducteurs, i.e. proches de carbones sp^2 : cette propriété atteste de zones faiblement fluorées, où la délocalisation possible des électrons dans le réseau graphénique affaiblit les interactions entre les deux atomes F et C, induisant une diminution forte de la covalence (phénomène d'hyperconjugaison)[19]. Avec un flux d'électrons, la position des pics resterait non affectée dans ce cas-là. A l'inverse, la nature isolante d'une liaison covalente C-F s'identifie par une variation de position proportionnelle à la tension d'accélération des électrons, de par des effets de charges en surface.

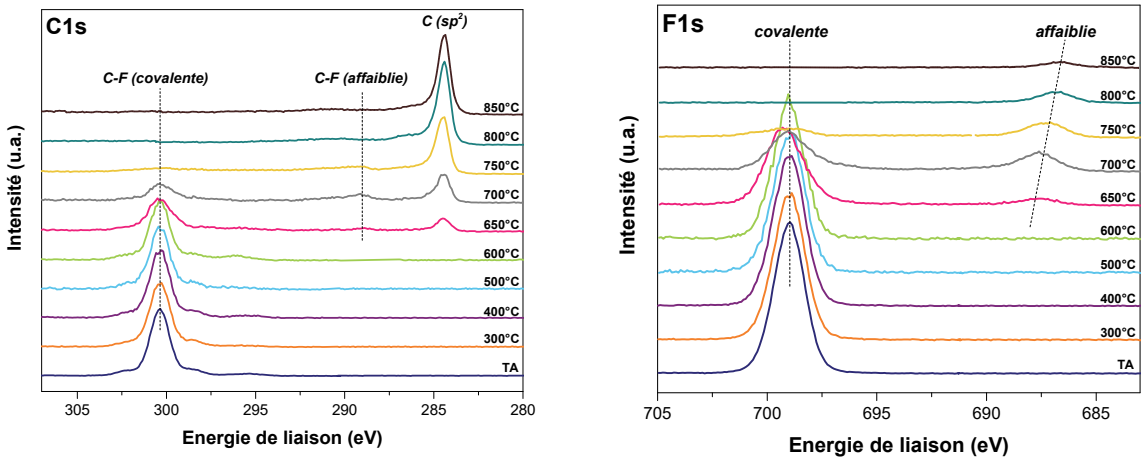


Figure 29 - Evolution des spectres XPS en température des niveaux seuils des atomes de carbone (C1s) et de fluor (F1s), seuls éléments présents au sein du précurseur, sans compensation par canon à électrons

Après déconvolution de l'enveloppe du spectre C1s, les paramètres extraits pour chaque contribution sont repris au sein de la **Figure 30**, notamment les pourcentages atomiques. Cette représentation permet d'appréhender de manière plus intuitive les « températures pivots » auxquelles les phénomènes d'activation thermique, pour la réduction notamment, se produisent au sein du matériau.

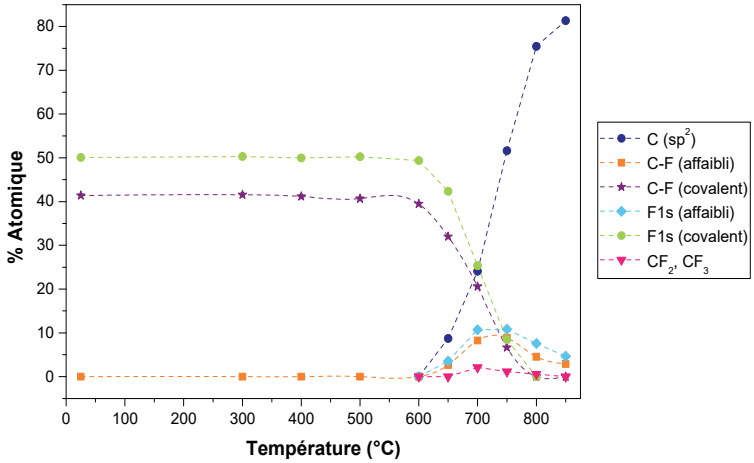


Figure 30 - Evolution des pourcentages atomiques des différents groupements en fonction de la température, avec notamment la mise-en-évidence de la présence des deux types de liaisons C-F, covalente ou affaiblie

Cette représentation facilite la distinction des deux régimes observés durant la montée en température : de l'ambiante à 600 °C, les concentrations atomiques restent peu ou prou inchangées, aucune activation thermique n'est visible dans cette gamme de température. Une chute importante du ratio F/C est ensuite observée au-delà, jusqu'à l'obtention d'une stœchiométrie finale de $CF_{0,05}$.

Initialement composé uniquement de liaisons covalentes C-F, la défluoration rapide du matériau mène à la formation de carbones désormais hybridés sp^2, ce qui va impacter la force de cohésion entre les atomes de carbone et de fluor par l'induction de liaisons C-F affaiblies, mais aussi l'augmentation relative de groupements de type CF_2 et CF_3. La génération de gaz fluorés, i.e. issus de la dégradation de fragments de feuillets de fluorographène, de type CF_4 ou encore C_2F_6, à partir de 600 °C s'accompagne logiquement de créations de défauts, ce qui va pouvoir faciliter la mobilité des atomes de fluor peu liés sur le plan, et la stabilisation thermodynamique par formation de groupements plus complexes. Ensuite, à partir de 700 °C, le caractère covalent des liaisons résiduelles C-F décroit drastiquement par la réduction des fonctions et la reconstruction des plans de graphène, jusqu'à une disparition totale de liaisons covalentes à haute température.

3.4. Corrélation des résultats et proposition de montage expérimental

Le tryptique d'analyses réalisées en température converge vers une gamme de température cible (600-650 °C), valeur qu'il faudra atteindre dans un intervalle de temps relativement restreint. La mise en évidence de la génération de fluorocarbones volatiles par activation thermique, pour des vitesses de chauffe raisonnables, confirme l'hypothèse selon laquelle un choc thermique combiné à une répartition homogène du fluor dans la matrice

favorisera l'exfoliation du précurseur. L'expansion volumique devrait engendrer un affaiblissement des interactions de van der Waals initialement affaiblies avec le fluor, et ainsi isoler les feuillets. De plus, l'énergie libérée durant ce processus devrait permettre la reconstruction partielle simultanée des feuillets de graphène, avec une fonctionnalisation résiduelle suite à la défluoration partielle de la matrice.

Le développement du dispositif expérimental d'exfoliation par choc thermique s'appuie donc à la fois sur la nécessité d'une hausse rapide de température, de l'ordre de la minute, mais aussi une atmosphère contrôlée pour éviter l'oxydation et la dégradation complète. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un réacteur, capable d'encaisser des températures supérieures à 600 °C, sous flux de gaz neutre, avec un contrôle de la température. L'enjeu réside à la fois sur la manière d'apporter la chaleur en un court lapse de temps au matériau, mais aussi sur le contrôle de la température pour déterminer la température critique.

4. Exfoliation de graphite fluoré par choc thermique

Pour rappel, l'intérêt de cette méthode, a contrario de celle précédemment initiée par le laboratoire [1], est d'aboutir sur un procédé contrôlable d'exfoliation de graphites hautement fluorés, envisageable à plus grandes échelles avec un caractère universel, quel que soit le précurseur fluoré, covalent ou non, nanométrique ou non.

4.1. Présentation du montage expérimental développé au laboratoire

Afin de répondre à la problématique de montée en température rapide, paramètre primordial pour une efficience maximisée du procédé, le dispositif s'est articulé autour d'un générateur électrique haute puissance. En effet, reliée à une résistance métallique enroulée autour d'un réacteur en Quartz, l'alimentation induit un échauffement du métal en contact direct, la diffusion de chaleur au travers du réacteur et dans l'échantillon dans sa globalité fournit l'activation thermique. De plus, un thermocouple a été adapté au montage expérimental, à la fois pour contrôler la montée en température à l'intérieur du réacteur proche de l'échantillon, mais aussi pour déterminer la température de choc thermique, durant laquelle se produit l'exfoliation du matériau. Pour finaliser le dispositif, un circuit d'Argon a été mis en place, isolant l'échantillon de toute réaction d'oxydation du carbone.

4.1.1. Conditions opératoires

De premiers essais de chauffe ont été réalisés, réacteur à vide, afin d'apprécier la durée nécessaire pour atteindre la gamme 600-650 °C, i.e. la vitesse de montée en température, en fonction des paramètres du générateur.

L'idée de départ portait sur une durée de chauffe idéale de l'ordre de la minute, pour laisser suffisamment de temps à la chaleur de diffuser dans le réacteur et dans le matériau, tout en ayant une augmentation rapide pour produire une réaction spontanée et simultanée dans tout le matériau. Après optimisation, les premiers essais d'exfoliation par choc thermique ont été effectués avec le graphite hautement fluoré, en utilisant quelques dizaines de milligrammes de produit.

4.1.2. Essai d'exfoliation par choc thermique

Pour avoir une vue d'ensemble de l'expérience, la **Figure 31** reprend les principales informations, avec notamment un aperçu de l'évolution du système en température. Avec une cinétique d'élévation de température relativement rapide (environ 10 °C/s), le filament métallique rougit en peu de temps (environ 20 secondes).

Le précurseur fluoré, que l'on distingue très clairement grâce à sa teinte blanc mate, placé dans le réacteur se présentait sous forme de bande rectangulaire très fine. Un paquet de feuillets a été décollé par l'intermédiaire d'un scalpel, dans le but d'obtenir un échantillon assez grand (environ 20*10 mm), mais de seulement plusieurs centaines de microns d'épaisseur.

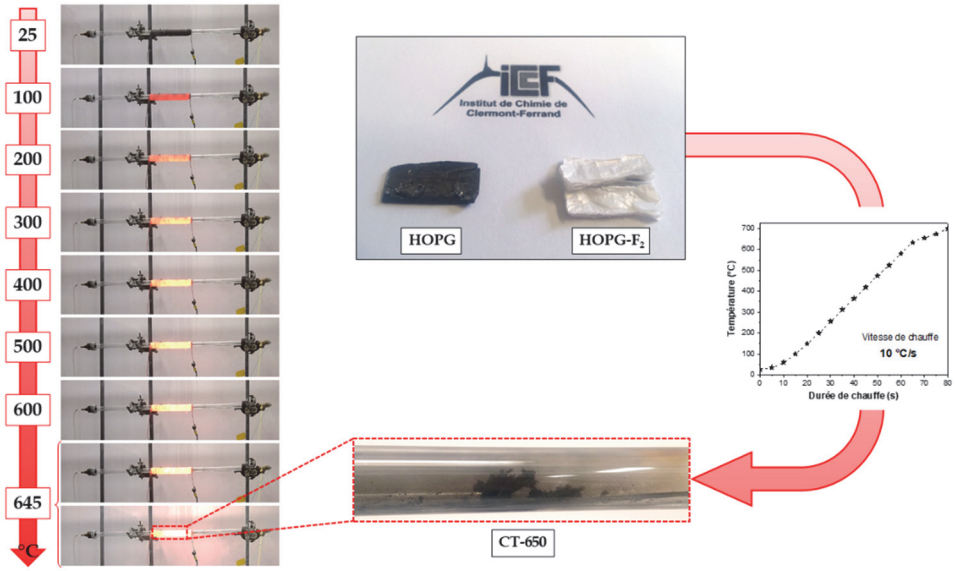


Figure 31 - Aperçu global de l'expérience d'exfoliation de graphite fluoré par choc thermique, avec l'évolution du système au cours du temps ainsi que les diverses modifications de morphologie des matériaux

Il est important de noter que l'exfoliation semble se dérouler à une température précise, à laquelle les espèces gazeuses sont générées par décomposition des feuillets et s'échappent de la structure en développant les espaces interfeuillets.

L'hypothèse d'une température critique s'explique par le fait que visuellement, deux effets marquants se produisent. Une flamme est observée, se propageant du centre du matériau vers les deux extrémités. Ce « flash » instantané s'accompagne d'un déplacement de la matière exfoliée ; de plus, durant ce dernier, on remarque que la température affichée reste figée pendant quelques secondes, au lieu d'augmenter selon la consigne. Cette particularité peut être assimilée à une consommation de l'énergie thermique lors de la défluoration par les zones graphitiques, énergie nécessaire à la reconstruction des feuillets de graphène.

L'allure macroscopique finale de l'échantillon obtenu, noté CT-650, témoigne d'une importante prise de volume après le traitement thermique, mais aussi d'un noircissement apparent synonyme de défluoration. L'étape suivante logique était donc d'analyser plus finement le matériau exfolié, et de déterminer la structure sur laquelle aboutit cette méthode d'exfoliation.

4.2. Propriétés physico-chimiques du matériau issu de l'exfoliation

4.2.1. Analyse générale de la structure

La première analyse a consisté à étudier la structure cristallographique générale de l'échantillon exfolié, et pour cela la technique la plus adaptée demeure la diffraction des rayons X sur poudre. La comparaison entre l'HOPG et l'HOPG fluoré ayant déjà été traitée dans la partie 2.2.2.1, seules les données expérimentales de l'échantillon exfolié en comparaison avec le précurseur seront exploitées.

Après le traitement thermique, la phase $(CF)_n$ initialement majoritaire, i.e. une séquence d'empilement (…FCF FCF…), est toujours présente au sein du matériau, mais en très faible concentration au regard de l'intensité du pic principal. En termes de position de ce dernier, un décalage s'est opéré en 2θ ; avec une distance inter-réticulaire de 0,77 nm contre 0,61 nm avant le traitement ; l'efficience du choc thermique est donc prouvée, par un phénomène d'exfoliation, mais aussi une réduction forte des fonctions fluorées. De plus, a contrario du diffractogramme issu de l'analyse DRX en température dans le paragraphe 3.2, la diffractogramme du produit exfolié présente un pic à 26,6° caractéristique d'une structure graphitique, ce qui souligne la reformation de zones constituées de carbones hybridés sp^2.

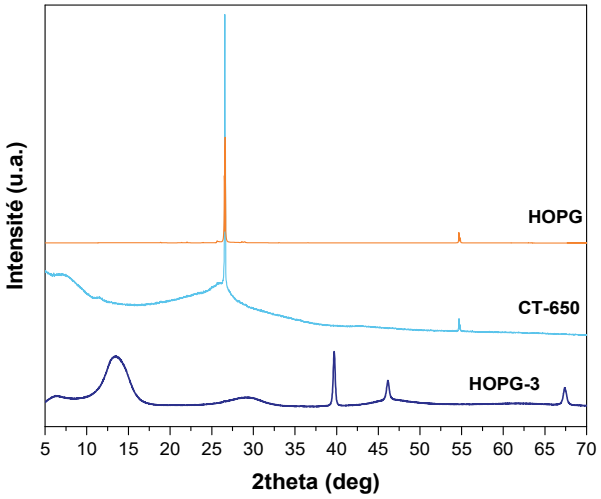


Figure 32 - Diffractogrammes X des trois produits intervenant au cours de la synthèse

Cette organisation structurelle, révélée par la finesse et l'intensité du pic de diffraction, témoigne de cette reconstruction partielle, avec tout de même des zones amorphes comme en témoigne le pic large dans la même gamme. Le procédé a tout de même permis d'obtenir une structure alvéolée, néanmoins amorphisée à la fois par la fluoration mais aussi la séquence de dégradation thermique.

4.2.2. Détermination du taux de fluoration F/C final

L'analyse XPS menée sur l'échantillon CT-650 a permis de déterminer les concentrations atomiques en carbone et en fluor résiduel, afin d'aboutir à la stœchiométrie finale du composé après exfoliation (**Figure 33**). Après traitement numérique sur les deux contributions C1s et F1s, le ratio final F/C est environ de 0,05, i.e. une concentration très faible en fluor. Cette donnée confirme donc la consommation importante en atomes de fluor, à la fois pour générer les gaz, mais aussi la réduction simultanée. Cela signifie également que le rendement massique de cette méthode de production est relativement faible, puisque les départs de fragments (CF_4, C_2F_6, …) viennent dégrader la structure.

Cette technique permet aussi d'identifier le degré de covalence de la liaison C-F, avec la variation de position des pics pour le niveau 1s de l'atome F. Ici, le comportement s'apparente à des zones conductrices, significatives d'une liaison affaiblie en raison d'une dilution importante des atomes de fluor dans une matrice majoritairement sp^2 [19].

Malgré une manipulation sous atmosphère inerte lors de la chauffe, le spectre témoigne d'une présence d'oxygène, mais aussi de silicium (**Tableau 4**). Cette anomalie peut être expliquée par le fait que le fluor libéré pendant le choc thermique, très réactif sous la forme

atomique, est venu dégradé les parois du réacteur (Quartz), formant des complexes SiO_x. La part d'oxygène présente s'explique en partie aussi par la présence de groupements oxygénés greffés sur les plans de graphène. Cette fonctionnalisation, irréalisable dans les conditions de choc thermique sous argon, peut s'expliquer par une réactivité de certains carbones électroniquement instables, présentant des liaisons pendantes, cherchant à se stabiliser. En réagissant avec les molécules de dioxygène et d'eau environnantes, lors de la remise à l'air, les carbones vont former des groupements de type cétone (C=O) notamment, discernables dans le spectre C1s de l'échantillon.

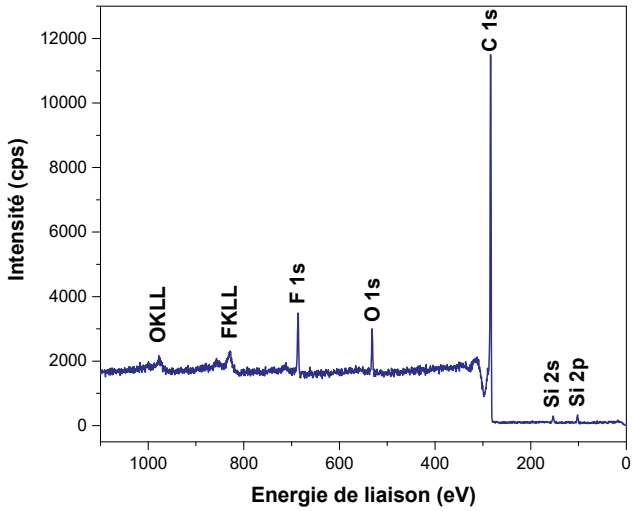


Figure 33 - Spectre global XPS de l'échantillon CT-650

Le **Tableau 4** reprend les paramètres principaux obtenus lors du traitement numérique du spectre global de l'échantillon, avec la position maximale en énergie de liaison pour chaque élément présent au sein du matériau, ainsi que la proportion atomique pour chacun. La concentration en atomes d'oxygène reste tout de même régie par la présence de complexes silicatés SiO_x, avec 1,5% d'atomes de silicium, ce qui implique une fonctionnalisation des feuillets très faible.

Tableau 4 – Valeurs caractéristiques des réponses XPS pour les 4 éléments constitutifs de l'échantillon CT-650

	Silicium	**Carbone**	**Oxygène**	**Fluor**
Seuil	Si 2s,2p	C 1s	O 1s	F 1s
Position (eV)	101,6	283,6	531,6	686,6
% atomique	1,5	90,2	4,2	4,1

Chacun des spectres pour ces quatre éléments dévoilent les groupements fonctionnels, propres à l'élément en question (voir Annexe 2).

La composition chimique ainsi que les fonctions associées étant désormais connues, l'étape suivante consiste donc à venir confirmer ces informations grâce à une technique complémentaire, notamment capable de décrire la fonctionnalisation avec le fluor associée au matériau, ainsi que la covalence des liaisons C-F. Pour cela, l'échantillon CT-650 a été analysé par spectroscopie RMN du solide, pour les noyaux ^{13}C et ^{19}F, en rotation à l'angle magique.

La première constatation possible sur la **Figure 34** est le faible taux de fluoration post-exfoliation. En effet, expérimentalement, une acquisition appropriée d'un spectre ^{19}F à 30 kHz voire 34 kHz pour mieux discriminer les bandes de rotation, malgré le fait que la masse de produit sondée soit de l'ordre du milligramme, nécessite peu de scans pour un produit suffisamment fluoré, typiquement 16 dans notre routine expérimentale. L'abondance isotopique (100%) du ^{19}F ainsi que la forte sensibilité sur ce noyau, 0,83 contre 1,00 pour le proton ^{1}H, sont mises à profit.

Le rapport signal/bruit, du spectre de l'HOPG fluoré broyé, témoigne clairement d'une quantité importante d'atomes de fluor au sein du matériau, a contrario du spectre de l'échantillon CT-650. Bien que le nombre de scans effectués pour l'acquisition du spectre de ce dernier (3072 scans) demeure relativement important devant une analyse conventionnelle, le rapport signal/bruit reste tout de même faible. Ainsi ce premier aspect permet de confirmer la faible quantité de fluor résiduelle déterminée par spectroscopie XPS. De plus, cette information vient expliquer le fait que le spectre pour le noyau ^{13}C n'est pas présenté en raison d'un caractère purement sp^2 des atomes de carbone, la quantité de fluor étant trop faible. Le spectre ^{13}C est très large, car fortement perturbé par les électrons de conduction. Il est centré sur 120 ppm, valeur typique de C hybridés sp^2.

Dans le cas de matériaux fluorés, la spectroscopie RMN du solide permet d'identifier clairement les groupements présents au sein du matériau, mais aussi d'apprécier le caractère covalent ou affaibli d'une liaison C-F. Comme précisé précédemment, le précurseur fluoré présente des liaisons purement covalentes, avec une bande de résonance relativement fine positionnée à -190 ppm vs $CFCl_3$ [18, 20-23]. En revanche, dans la gamme [-150 ;-200 ppm], le profil du spectre de l'échantillon exfolié CT-650 diffère avec cette fois-ci la coexistence de liaisons C-F covalentes, en minorité, mais aussi de liaisons C-F affaiblies majoritaires. Cette modification du caractère covalent s'explique par le faible ratio F/C dans les plans de graphène après exfoliation, ce qui va engendrer des positions isolées d'atomes de fluor. Avec des atomes de fluor uniquement entourés par des atomes de carbone de type sp^2, un phénomène d'hyperconjugaison va alors intervenir, et engendrer un affaiblissement de la

liaison portée impliquant un carbone hybridé sp^3. Les groupements fluorés de type CF_2 et CF_3, quant à eux, demeurent toujours présents au sein du matériau, avec la présence de bandes à −120 et -80 ppm respectivement.

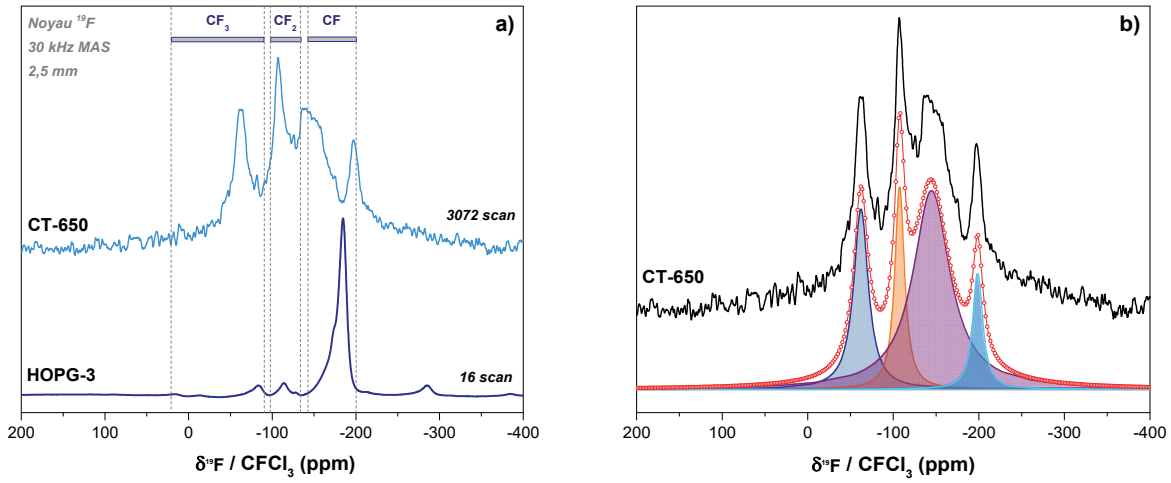


Figure 34 - a) Comparaison des spectres RMN du ^{19}F, enregistrés à 30 kHz, en rotation à l'angle magique, pour le précurseur fluoré et le produit synthétisé par choc thermique CT-650, et b) déconvolution du spectre de CT-650 et mise-en-évidence des différents groupements fluorés résiduels après l'exfoliation

Néanmoins, on entrevoit ici une différence majeure au niveau des proportions de ces groupements vis-à-vis du précurseur. Les résultats de la déconvolution du spectre ^{19}F de l'échantillon CT-650 sont regroupés dans le **Tableau 5**, avec pour chaque fonction Lorentzienne utilisée, la correspondance en termes de groupement fluoré selon le déplacement chimique, et sa proportion relative.

Avec des proportions relatives en fluor de 15,2 et 20,4% respectivement, les fonctions fluorées CF_2 et CF_3 sont davantage présentes qu'initialement, s'expliquant à la fois par la rupture des plans de carbones lors de l'exfoliation thermique, induisant des réactivités importantes des atomes de bords de plans avec des atomes de fluor libérés par le choc thermique. Se généralisant globalement dans le matériau du fait de l'augmentation de la température, les ruptures vont se propager et ainsi devenir le point clé à la génération de produits de décomposition fluorés (CF_4, C_2F_6 notamment) favorable à l'exfoliation du matériau. Comme évoqué précédemment, l'affaiblissement de la liaison C-F dû à la dilution de la quantité finale de fluor combiné à la forte réactivité des atomes de carbone proches des défauts électroniques participent à la délocalisation partielle des atomes, et la formation de ce type de groupements.

Tableau 5 - Position et pourcentage (aire intégrée) pour chaque contribution caractéristique d'un groupement du spectre RMN ^{19}F, obtenues par déconvolution

	Contribution 1	Contribution 2	Contribution 3	Contribution 4
Attribution	CF_3	CF_2	C-F affaiblie	C-F covalente
Position (ppm)	-62,6	-107,6	-144,2	-198,3
Pourcentage (%)	20,4	15,2	55,4	9,0

Initialement saturés en atomes de fluor, les interactions de van der Waals entre les feuillets de fluorographène empilés demeuraient affaiblies, facilitant considérablement le procédé d'exfoliation thermique par génération d'espèces gazeuses fluorées. Dans le cas présent, par analogie avec des traitements thermiques conventionnels, la défluoration et l'exfoliation se sont déroulées simultanément, contrairement aux études préliminaires soulignant la présence de deux étapes successives pour le scénario d'exfoliation.

Les propriétés chimiques de l'échantillon CT-650 à présent connues, il est nécessaire d'avoir davantage d'informations d'un point de vue structural, c'est-à-dire de déterminer si ce procédé d'exfoliation de graphite hautement fluoré par choc thermique a permis de synthétiser des particules de graphène fluoré, plus précisément des graphènes possédant peu de feuillets, dénomination qui semble plus adaptée à cette méthode de synthèse. Afin de prouver l'efficience du procédé, il convient d'avoir recours à des techniques de caractérisations à la fois spectroscopique, avec la spectroscopie Raman, technique de choix pour les matériaux carbonés, mais aussi de la morphologie avec la microscopie électronique.

4.2.3. Preuves de l'efficience de l'exfoliation

Afin de sonder les propriétés structurales de matériaux, la diffusion de la lumière s'avère être une technique de choix. Très largement utilisée aujourd'hui pour caractériser la structure d'un large panel de composés chimiques, allant de composés liquides à des composés solides, elle présente certains avantages, comme une résolution spatiale remarquable malgré l'inutilité de préparation de l'échantillon, mais aussi son caractère non destructif (à faible puissance). La technique Raman étudie des transitions vibrationnelles de liaisons présentes au sein du composé, ce qui la rend complémentaire de l'infrarouge à transformée de Fourier.

L'interaction lumière-matière peut faire évoluer la longueur d'onde du faisceau monochromatique diffusé vis-à-vis de celle du faisceau incident. En effet, dans la plupart des

cas, lorsque la longueur d'onde reste inchangée malgré l'intercalation au travers du matériau, le processus est dit élastique, plus communément appelé diffusion Rayleigh. Dans le cas contraire, avec une probabilité de réalisation de l'ordre de 1 pour 1 million, le photon émis va perdre de l'énergie après interaction dans le matériau : on parle de processus inélastique, et de diffusion RAMAN. Afin d'augmenter la probabilité de génération de ce type d'interactions inélastiques, il est nécessaire d'avoir recours à une source de lumière intense, à savoir une source laser, permettant d'obtenir une densité de photons élevée.

Dans le cas de carbones au sens large, les spectres Raman sont généralement composés deux bandes symptomatiques de ce type de matériau, à savoir la bande D (pour Désordre) et la bande G (pour Graphite). Ces deux contributions désignent des modes de vibrations associés aux carbones initiaux hybridés sp^2, mais aussi à la présence de carbones sp^3.

La bande G correspond au mode de vibration d'élongation de la liaison C-C entre une paire de carbones hybridés sp^2, quelle que soit la conformation locale (cycle ou chaine). Dans notre cas, à savoir celui d'un graphite cristallin, ce mode de vibration est assimilé à la symétrie E_{2g}, physiquement discernable par la présence d'un pic situé à 1560 cm^{-1} pour une excitation dans le domaine du visible. Ferrari s'est fortement impliqué dans la compréhension des interactions lumière-matière, pour la plupart des variétés allotropiques du carbone [24]. Son étude, basée sur les origines des bandes G, mais aussi D et 2D dans le graphite et le graphène, s'est aussi étendue sur les effets du dopage sur la réponse Raman.

La bande D, que l'on retrouve dans le domaine compris entre 1300 et 1360 cm^{-1}, révèle la présence de carbones de type diamant, autrement dit de carbones tétragonaux, hybridés sp^3. Tuinstra et Koenig ont étudié les spectres Raman de différentes espèces graphitiques, pour corréler in fine cette contribution au taux de désordre ainsi qu'à la taille de certains domaines subdivisés [25].

Partant d'un graphite hautement cristallisé, ayant une signature Raman caractérisée à la fois par une bande G fine et intense, mais aussi une bande 2D asymétrique aux alentours de 2700 cm^{-1}, la fluoration va induire la formation de bandes attestant des modifications de structure. La fonctionnalisation engendre des modifications au sein du réseau de phonons, qualifiées de défauts structuraux et quantifiables grâce à l'apparition de bandes à proximité de la bande G : les bandes D mais aussi D' [26].

L'acquisition du spectre de l'échantillon fluoré utilisé pour réaliser l'expérience d'exfoliation n'a pu aboutir, la concentration en fluor trop importante étant source d'une forte fluorescence à 514 nm. L'échantillon CT-650, quant à lui, a été analysé (**Figure 35)**.

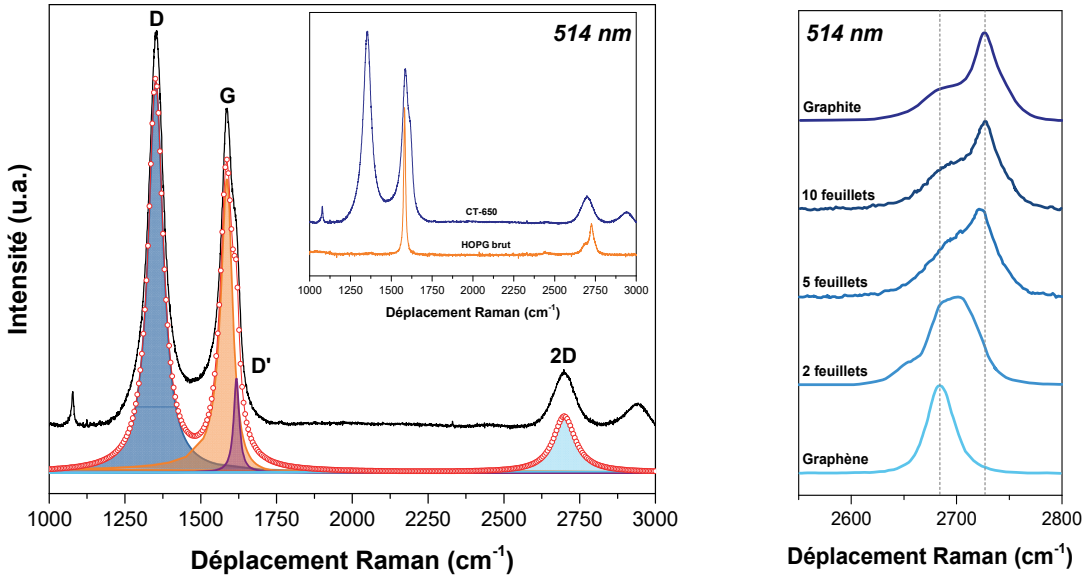


Figure 35 - a) Déconvolution du spectre Raman de l'échantillon CT-650 avec l'utilisation de fonctions Lorentziennes et BWF, mettant en évidence la modification du profil Raman, notamment la bande 2D entre le graphite de départ (2 contributions) et le graphène multi-feuillets obtenu (1 contribution isotropique) ; b) Evolution de la bande 2D en fonction du nombre de couches de graphène proposé par Ferrari et al. [24] (Longueur d'onde : 514 nm)

L'efficience de l'exfoliation de graphite hautement fluoré est fortement révélée grâce à la bande 2D, présente à 2700 cm^{-1}. Une indication directe nous est donnée sur le nombre de feuillets de graphène en présence dans notre matériau. Ferrari a étudié la réponse Raman d'une gamme d'échantillons, allant du monofeuillet de graphène au graphite, et a proposé un modèle permettant de remonter au nombre de couches en fonction de la position et de la forme de la bande 2D. Pour l'échantillon, la bande 2D semble de prime abord symétrique, et relativement bien positionnée en terme de déplacement Raman (2699 cm^{-1}), ce qui témoigne de feuillets plutôt isolés selon ce modèle, grâce au traitement thermique. Néanmoins, la largeur à mi-hauteur déterminée par traitement numérique, démarche expliquée ultérieurement, témoigne de particules défectueuses, avec le réarrangement matriciel. Pour finir, la présence de la bande D', convoluée à la bande G de l'échantillon CT-650, confirme la présence de défauts, typiques d'une fonctionnalisation.

Afin de déterminer les valeurs caractéristiques, telles que le rapport I_D/I_G, permettant d'expliquer davantage la signature structurale des matériaux synthétisés par cette méthode, les spectres Raman expérimentaux ont été rigoureusement déconvolués par ajustement numérique (**Figure 35**). Classiquement simulées par deux fonctions de type gaussiennes ou lorentziennes pour des carbones graphitiques, l'amorphisation et la fonctionnalisation liée à la fluoration contraignent à diverger de cette pratique. Dans ce cas présent, une lorentzienne est

utilisée pour ajuster l'enveloppe de la bande D, et une fonction Breit-Wigner-Fano (BWF) pour la bande G [27]. Les bandes D' et 2D sont simulées par deux lorentziennes.

Le **Tableau 6** regroupe les deux paramètres clé issus de l'ajustement numérique du spectre de l'échantillon CT-650, à savoir la position caractéristique du déplacement Raman pour chaque bande, mais aussi la largeur à mi-hauteur de la fonction.

Tableau 6 - Position et largeur à mi-hauteur pour chaque bande caractéristique du spectre Raman, obtenues par déconvolution

	Bande D	Bande G	Bande D'	Bande 2D
Fonction mathématique	Lorentz	BWF	Lorentz	Lorentz
Position (cm^{-1})	1350	1585	1617	2699
Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	59,7	50,1	22,1	77,7

D'après les travaux menés par Tuinstra et Koenig [25], il est possible d'évaluer la taille des cristallites de graphène L_a pour des graphènes pures (uniquement sp^2), à partir de la relation suivante :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (1)$$

avec C(λ) un paramètre proportionnel à la longueur d'onde du laser d'analyse, ici 514 nm, obtenu grâce à la relation : $C(\lambda) = C_0 + \lambda C_1$ (C_0 = -12,6 nm et C_1 = 0,033 nm dans notre cas).

Dans notre cas, la fonctionnalisation résiduelle implique l'utilisation d'un autre modèle, prenant en compte les carbones hybridés sp^3, à savoir celui de Ferrari et Robertson exprimé par la relation :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C'(\lambda)}{{L_a}^2} \quad (2)$$

avec cette fois-ci, $C'(\lambda) = C(\lambda)/8$.

De plus, les données extraites du traitement numérique permettent de remonter à des structures bien définies, en comparant la proportion de défauts au sein du matériau à celle de phases purement graphéniques (**Tableau 7**). Après exfoliation, le rapport I_D/I_G est de 1,63 pour l'échantillon CT-650, valeur relativement élevée en comparaison d'espèces similaires telles que des graphènes réduits [28]. L'aspect désordonné du matériau final est confirmé par le faible rapport I_{2D}/I_G.

Tableau 7 - Rapport $I_{D+D'}/I_G$, rapport I_{2D}/I_G et taille des cristallites déterminés pour l'échantillon CT-650

$I_{D+D'} / I_G$	I_{2D} / I_G	Taille des cristallites L_a (nm)
1,6	0,2	10,9

Afin de visualiser la morphologie microscopique en lien avec l'expansion volumique macroscopique constatée, l'échantillon CT-650 a été analysé à la fois par MEB, pour avoir une idée de la porosité induite lors du choc sur un échantillon massif, mais aussi par MET pour obtenir des informations relatives à la présence de graphène possédant peu de feuillets après dispersion dans un solvant, en l'occurrence l'éthanol (**Figure 36**).

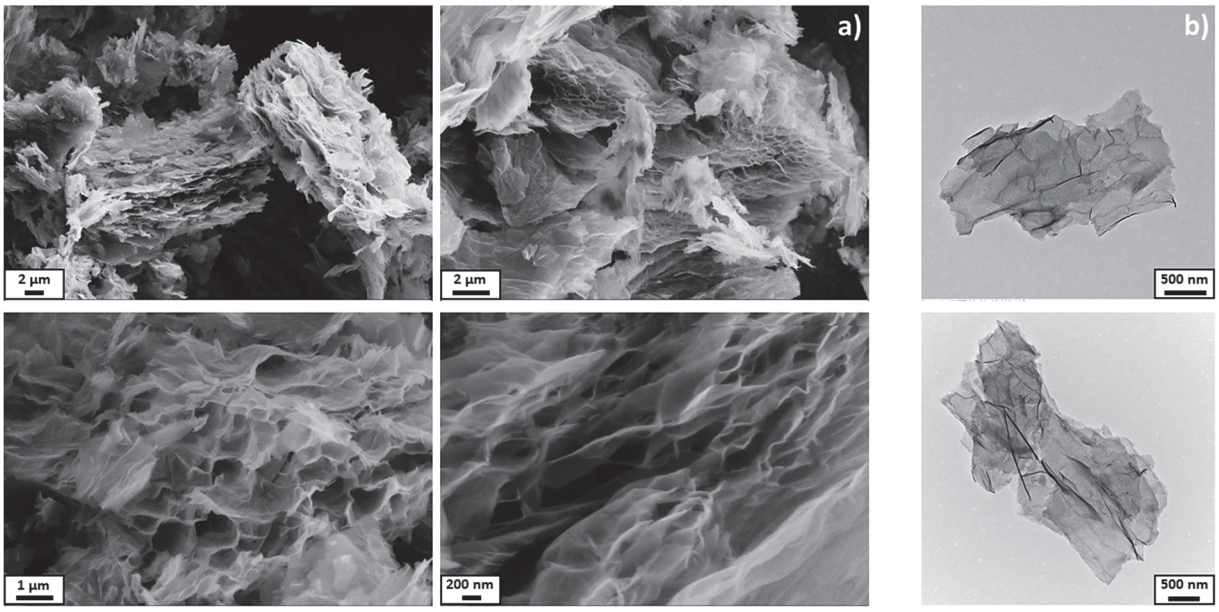


Figure 36 - Clichés réalisés par a) MEB et b) MET de l'échantillon CT-650, soulignant l'efficience de l'exfoliation par choc thermique, avec un développement de la porosité

Les clichés de MEB témoignent de la validité du scénario d'exfoliation envisagé, avec la génération de gaz fluorés. En effet, l'expansion volumique macroscopique se confirme à l'échelle nanométrique, avec une architecture expansée de la matrice de départ, typique de graphites exfoliés par voie thermique, mais cette fois-ci sans espèces intercalantes [29]. La plupart des grains ont été affectés par l'élévation rapide de température, avec une ouverture de la porosité, et la présence de parois relativement fines (de l'ordre de 5-10 nm), synonymes de peu de feuillets de graphène empilés.

Une analyse de la surface spécifique par adsorption de N_2 à 77K a permis de dévoiler une valeur de 130 m^2/g, grâce à l'application de la méthode BET. L'allure des isothermes

d'adsorption/désorption est de type IV, ce qui correspond typiquement à un matériau mésoporeux, débouchant sur quelques domaines de microporosité (annexe 2).

Les analyses par MET viennent confirmer l'affaiblissement des interactions de van der Waals au sein du matériau exfolié du fait de désordre et de présence de fluor résiduel. En effet, après un traitement de sonification (bain à ultrasons) d'une suspension de CT-650 dans l'éthanol absolu de seulement 60 minutes, les clichés révèlent la présence de feuillets plissés, très fragiles sous le faisceau incident. La synthèse de carbone graphénique possédant peu de couches est ainsi confortée par l'analyse microscopique.

4.3. Conclusion sur le matériau graphénique obtenu par choc thermique

Le panel de techniques de caractérisation appliquées à l'échantillon CT-650 démontre l'efficience du procédé d'exfoliation, avec la formation d'espèces gazeuses fluorées, vectrices du développement de l'espace interfeuillet. La spectroscopie Raman dévoile la présence d'un matériau possédant peu de feuillets, mais néanmoins défectueux.

Ces défauts, divisibles en deux catégories distinctes, ont été soulignés par les méthodes utilisées, notamment spectroscopiques. La fonctionnalisation résiduelle mise en évidence par spectroscopie XPS, avec un degré de précision particulier sur les groupements fluorés apporté par la RMN du solide, reste faible avec les étapes de défluoration/réduction conjointes. Les atomes de fluor encore présents à la surface s'avèrent intéressants pour moduler légèrement les propriétés physico-chimiques in fine, et envisager une application, notamment dans le stockage de l'énergie ou la détection de gaz. Les défauts structuraux, à la fois induits par la fluoration puis l'exfoliation, ont été confirmés par diffraction des rayons X, avec des pics relativement larges, et spectroscopie Raman avec la présence des bandes D et D'.

La microscopie souligne une architecture expansée, avec des morphologies en « accordéons », attestant d'une exfoliation de matériaux lamellaires comme le graphite. Les espèces gazeuses fluorées jouent donc le rôle d'agent exfoliant de la matrice, en contrepartie d'une consommation partielle des feuillets de fluorographène initiaux.

L'efficience de l'exfoliation de graphite hautement fluoré par choc thermique est donc satisfaisante, puisqu'elle mène à la synthèse de graphène fluoré, possédant peu de feuillets. La répartition homogène des atomes de fluor couplée à la montée rapide en température favorisent la décomposition, et l'évacuation des gaz au travers des espaces interfeuillets, mais aussi des défauts possibles dans les plans. Connaissant l'efficience de cette méthode vis-à-vis d'un graphite hautement fluoré, la suite de l'étude consiste à déterminer si une extrapolation à d'autres variétés allotropiques de carbone est possible.

5. Ouverture de la synthèse de graphène fluoré à d'autres nanocarbones fluorés en tant que précurseurs

5.1. Stratégie globale d'exfoliation des nanocarbones fluorés

Il est nécessaire de rappeler que cette thèse s'inscrit dans une problématique de synthèse de graphène fluoré, avec une stratégie « top-down », autrement dit de partir d'un matériau composé d'unités graphéniques empilées.

Parmi les variétés allotropiques du carbone, le choix s'est porté sur les nanofibres ainsi que les nanodisques de carbone. Toutes les deux formées à partir de feuillets de graphène, enroulés ou empilés respectivement, elles se présentent comme des candidats appropriés pour une utilisation comme précurseurs. De plus, une fluoration de ces espèces va jouer un rôle majeur dans l'efficacité du traitement, et donc dans la structure finale du matériau. En effet, la synthèse de carbones hautement fluorés est le plus souvent réalisée dans des conditions thermodynamiques contraignantes pour l'échantillon. Comme évoqué pour la fluoration de l'HOPG, le mécanisme de greffage du fluor est généralement accompagné de phases de dégradation simultanée, ce qui induit des défauts structuraux. La suite de l'étude montrera que ces anomalies peuvent être le point de départ du mécanisme d'exfoliation par choc thermique, et ainsi former des matériaux graphéniques fluorés.

La **Figure 37** illustre nos choix de précurseurs. En effet, nous avons souhaité, pour la généralisation de l'exfoliation par choc thermique, tester des structures a priori ouvertes et fermées. Ce qualificatif se réfère à l'empilement des feuillets de graphène :

i) Enroulés comme dans les nanofibres (notées CNF) qui s'assimilent à des nanotubes multiparois (MWCNT) (selon le modèle parchemin ou poupées russes) formant un édifice fermé.

ii) Empilés comme dans les nanodisques (notés CND), ouverts à l'incorporation des atomes dans un sens, et à l'exfoliation avec évacuation rapide des gaz dans l'autre.

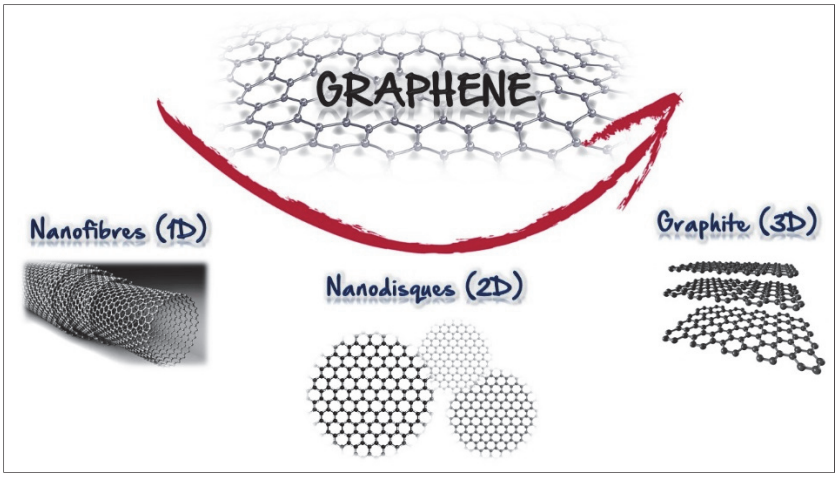


Figure 37 - Illustrations des trois précurseurs utilisés pour l'exfoliation par choc thermique, de dimensionnalité différente

Le **Tableau 8** récapitule les méthodes de synthèse de ces précurseurs, le recuit thermique appliquée mais aussi les dimensions caractéristiques.

Tableau 8 - Principales caractéristiques des précurseurs carbonés envisagés

	Synthèse	Température recuit (°C)	Diamètre moyen (nm)	Epaisseur moyenne (nm)	Longueur Lc (nm)	Ref
CND	Craquage huile lourde	2700 / Ar	1000-1500	35	35	[30]
CNF	CVD	1800 / Ar	150 (L:10-20 µm)	-	39	[31]

Le recuit a été réalisé afin d'accroitre la cristallinité et tendre vers un ordre comparable ; ceci induit des températures de fluoration plus élevées pour fonctionnaliser les matériaux.

Dans une idée de généralisation, de nombreux précurseurs ont été également utilisés afin de mettre en avant l'intérêt de la fluoration dans l'efficience de l'exfoliation, mais aussi de la morphologie du précurseur, comme notamment deux phases modèles : $(C_2F)_n$ et $(CF)_n$. Le **Tableau 9** résume les manipulations réalisées, avec les températures de choc thermique déterminées grâce à une analyse vidéo de l'exfoliation, au moment de l'expansion volumique et du « flash » caractéristique. La couleur des échantillons avant et après traitement a été appréciée ainsi que l'ampleur de l'expansion volumique du matériau, passant de nulle (0) à importante (+++). Le montage est strictement identique à celui employé pour l'HOPG fluoré.

Tableau 9 - Récapitulatif du panel de carbones fluorés utilisés comme précurseurs pour l'exfoliation par choc thermique

	$(C_2F)_n$	CND	CNF	$(CF)_n$	HOPG-F_2
Temp. fluoration (°C)	380	450	480	600	650
Rapport F/C	0,61	0,82	0,85	0,98	1,06
Couleur initiale					
Temp. choc (°C)	553 ± 1	*Non mesurable*	584 ± 8	662 ± 1	645 ± 1
Expansion	++	0	+++	+++	+++
Couleur finale					

Les résultats témoignent d'une disparité entre les matériaux, avec des températures de choc thermique différentes. En effet, pour de plus faibles rapports F/C tels que pour la phase $(C_2F)_n$, la température critique à laquelle se produit la génération instantanée de gaz fluorés est déplacée vers les plus basses températures, a contrario des précurseurs hautement fluorés que sont les graphites (poudre ou massif). Une bonne corrélation entre température de fluoration et d'exfoliation apparait pour les graphites fluorés d'après les données obtenues. Ce comportement peut s'expliquer par les conditions de fluoration, notamment la température, mais aussi de stœchiométrie finale. Pour tous ces matériaux, la liaison C-F purement covalente. Lorsque la saturation en fluor n'est pas atteinte, les carbones hybridés sp^2 dans les plans peuvent diffuser la chaleur au travers du matériau, et impliquer une défluoration/exfoliation à plus basse température. Il convient d'être prudent car cette hypothèse est déduite d'un matériau nanométrique, les CNF. Un GF de stœchiométrie $CF_{0,8}$ devrait être étudié.

Aucune exfoliation n'est visible pour les CND, alors que la structure a priori ouverte devrait la favoriser. Pour les CNF, la température d'exfoliation est beaucoup plus élevée que celle de fluoration (584 ± 8 °C contre 480 °C). La structure fermée semble retarder l'exfoliation. En d'autres termes, l'énergie d'activation est supérieure du fait de l'enroulement/emboitement des tubes constitutifs.

5.1.1. Précurseurs intéressants et leur méthode de fluoration

Pour la suite de l'étude, les analyses se sont focalisées sur trois précurseurs, plus précisément deux nanocarbones, possédant des taux de fluoration importants eux-aussi : un graphite fluoré CF_1 sous forme de poudre micrométrique F-KS, les nanofibres F-CNF et les nanodisques F-CND. Malgré l'absence de réponse de ces derniers lors du choc thermique, la morphologie nanométrique va permettre de confirmer le mécanisme déterminé dans l'hypothèse de départ.

Les nanofibres de carbone, assimilables des nanotubes multiparois, s'avèrent très intéressantes pour la synthèse de nanorubans de graphène par « dézippage ». Rodriguez et al ont proposé une classification des nanofibres de carbone, en fonction du type d'arrangement/empilement des plans de graphène [32]. La production de nanorubans 1D peut être réalisée via différentes méthodes : soit par une approche chimique d'auto-assemblage [33-35], soit par un traitement physique [36, 37] de graphène, plus précisément par lithographie.

L'idée sous-jacente de l'utilisation d'allotropes à base de feuillets de graphène est de vaincre les interactions attractives, pour isoler les plans. L'équipe de James Tour s'est penchée sur la synthèse de nanorubans à partir de nanotubes, en mettant en avant une réaction en chaine de rupture de liaisons C-C [38]. La propagation de ce phénomène le long du nanotube, grâce à un traitement chimique oxydant induisant un phénomène de « fermeture éclair », aboutit sur un ruban isolé.

Dans ce projet, l'alternative proposée réside au niveau de l'utilisation du fluor comme point d'amorçage de l'ouverture des fibres. Chamssedine et al. [39] ont étudié la réactivité des nanofibres de carbone vis-à-vis du fluor moléculaire, en faisant varier la température de réaction. La concentration en fluor greffé au sein de la matrice en fonction de la température de synthèse a été suivie, à la fois par prise de masse, et par RMN du solide. La diffusion constatée du fluor entre les feuillets implique nécessairement la présence d'ouvertures au sein des feuillets, synonymes de points sensibles dans l'enroulement. Par la formation de fluorocarbones de type CF_4/C_2F_6 lors de l'interaction gaz-solide, ces défauts structuraux participent immédiatement au phénomène d'exfoliation partielle de petits domaines, produisant un « feuilletage ».

Ces discontinuités paraissent intéressantes puisqu'elles peuvent être vectrices de dézippage progressif des enroulements de feuillets, et ainsi générer des nanorubans de graphène fluorés sous l'influence des gaz produits. Les caractérisations suivantes vont permettre d'expliquer les comportements observés lors de la manipulation.

5.1.2. Caractérisation des divers nanocarbones fluorés exfoliés

Afin de valider l'efficacité de la transposition du procédé d'exfoliation par choc thermique à d'autres nanocarbones fluorés, les produits exfoliés ont été analysés par MEB (**Figure 38**).

Les clichés du graphite fluoré exfolié en poudre révèlent une structure expansée, semblable aux résultats précédents obtenus pour un précurseur de même nature, mais massif. A faible grossissement, tous les grains semblent touchés par la génération de gaz fluorés,

formant des architectures « accordéons », synonymes de développement de la surface spécifique, mais aussi de la porosité. Ces résultats confirment que pour un matériau initialement lamellaire, indépendamment de la taille des grains, l'exfoliation est possible grâce à la présence de fluor, avec une évacuation des fluorocarbones gazeux via les espaces interfeuillets.

En plus de la forte expansion volumique lors du choc, la morphologie de certaines nanofibres s'avèrent être intéressante. En effet, les figures (c) et (d) attestent d'une ouverture des enroulements, le long de l'axe longitudinal des fibres. Comme évoqué précédemment, la fluoration créant des défauts structuraux par mécanisme de dégradation au niveau de carbones réactifs externes, ces points de rupture ont servi de zones d'évacuation des fluorocarbones. Sous la forte pression locale, l'ouverture progressive des feuillets a favorisé la formation de structures ouvertes, structures qui s'apparent davantage à des graphènes multifeuillets désormais. Pour ce précurseur, à la fois les atomes de fluor, mais aussi les défauts structuraux, sont nécessaires à l'exfoliation de la matrice. Il est à noter que cette méthode ne touche pas toutes les particules, mais beaucoup de fibres semblent partiellement touchées par ce traitement, comme en témoigne la **Figure 38d**. Le dézippage nécessite une énergie d'activation élevée.

A contrario des autres précurseurs, aucune expansion volumique n'est observé pour les F-CND. Les clichés montrent une conservation de la morphologie initiale, avec la plupart des disques, encore présents (**Figure 38e et f**). Malgré un gonflement de certaines particules, l'exfoliation n'a pas eu lieu, aucun feuilletage n'est visible. Ce scénario est surprenant puisque le taux de fluoration important et la structure a priori ouverte devraient permettre la génération de gaz par défluoration. Néanmoins, les disques restent empilés, comme si les fluorocarbones gazeux produits n'avaient pu s'évacuer de la structure en écartant les disques.

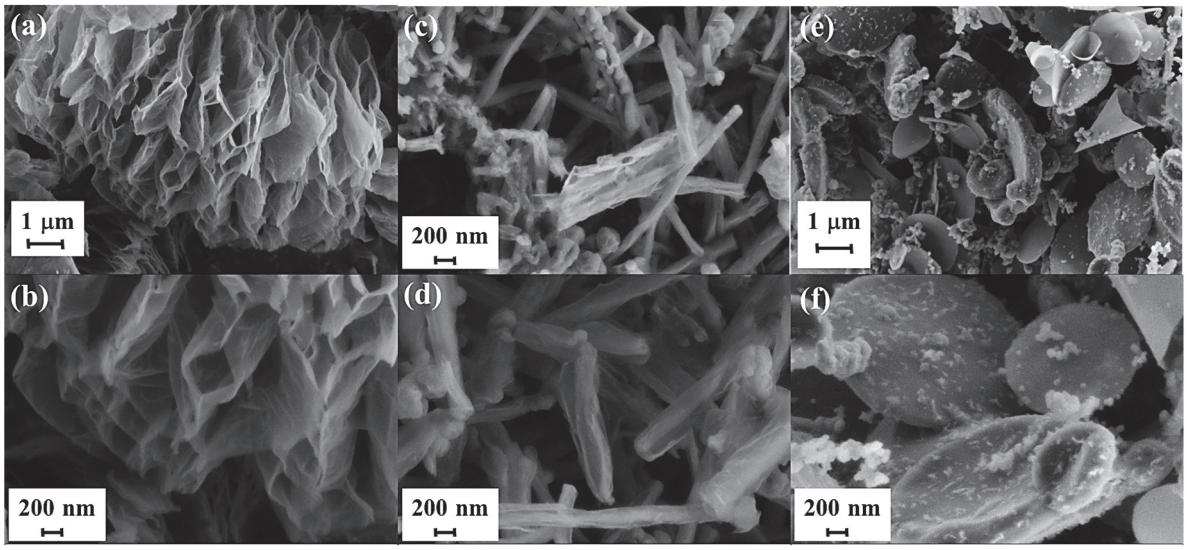


Figure 38 - Clichés MEB des échantillons exfoliés par choc thermique CT-KS (a,b), CT-CNF (c,d) et CT-CND (e,f)

Des clichés pris par MET viennent confirmer le changement de morphologie pour l'échantillon CT-KS (**Figure 39**), formant ainsi des particules de taille micrométrique de graphène possédant plusieurs feuillets (feuillets plissés).

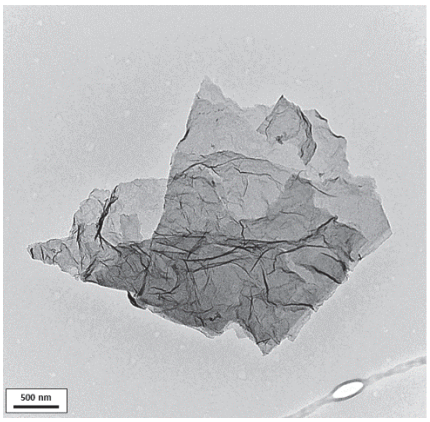


Figure 39 - Cliché MET de l'échantillon CT-KS, après dispersion dans l'éthanol

Pour conforter les mécanismes déterminés, mais surtout la structure des matériaux finaux, les échantillons exfoliés ont été analysés par spectroscopie Raman. D'une manière générale, les spectres possèdent la même allure que pour l'HOPG fluoré initialement exfolié lors de l'étude : on retrouve les bandes caractéristiques D, G et D', mais également la bande 2D permettant de remonter au nombre de feuillets.

Néanmoins, quelques tendances se dégagent des spectres, notamment pour les CND pour lesquels l'intensité de la bande D, bande propre aux défauts structuraux mais aussi électroniques, est relativement faible en comparaison aux autres échantillons. Cette

observation laisse supposer que seul un phénomène de réduction s'est produit durant le traitement thermique. L'allure du spectre reste tout de même satisfaisante, avec une bande 2D intense et relative fine, ce qui s'apparente à des particules de graphène fluoré possédant peu de feuillets, mais désordonnées. Le gonflement des grains a probablement permis d'exfolier partiellement dans le volume les disques, mais la structure reste tout de même compacte visuellement [40].

Globalement, les réponses sur la structure des échantillons exfoliées semblent converger vers des matériaux graphéniques, faiblement fluorés, constitués de quelques feuillets.

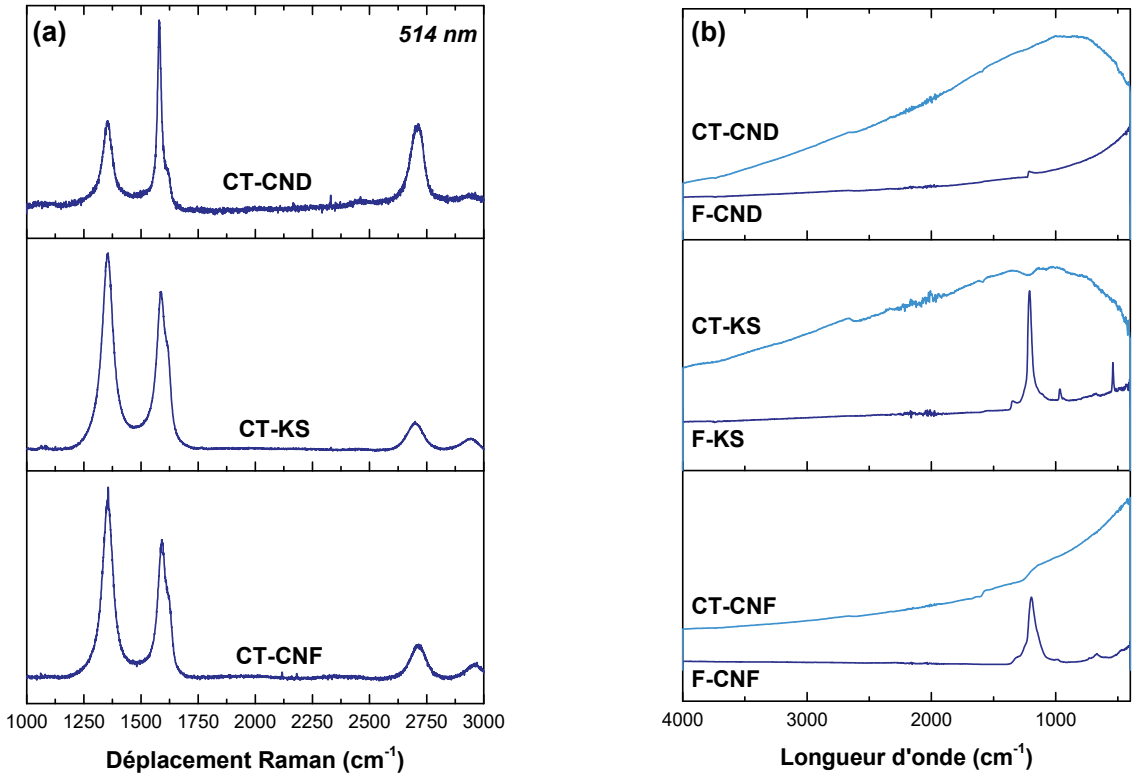


Figure 40 – a) Spectres Raman des trois matériaux exfoliés enregistrés à 514 nm, et b) comparaison des spectres infrarouge avant et après choc thermique

La diminution de la concentration en fluor pendant le traitement thermique est confirmée par les analyses infrarouge, résumées en **Figure 40b**. Toutes les bandes caractéristiques des vibrations C-F aux alentours de 1200 cm^{-1} sont inexistantes après traitement thermique, quel que soit le précurseur de départ.

Les échantillons lors des analyses Raman restant tout de même légèrement sujets de phénomènes de fluorescence, des analyses par RMN ont été menées, technique plus sensible

aux concentrations atomiques, en fluor dans notre cas (**Figure 41**). Comme attendu, avec un rapport signal/bruit faible malgré 3072 scans d'analyses, confirme l'importante réduction des groupements fluorés. Alors qu'après fluoration, la répartition des groupements fluorés au sein des trois matériaux carbonés est homogène, avec une majorité de liaisons C-F covalentes (-190 ppm) correspondant à la fonctionnalisation des atomes appartenant aux plans et quelques groupements minoritaires CF_2/CF_3 au niveau des défauts structuraux, l'exfoliation va changer les répartitions.

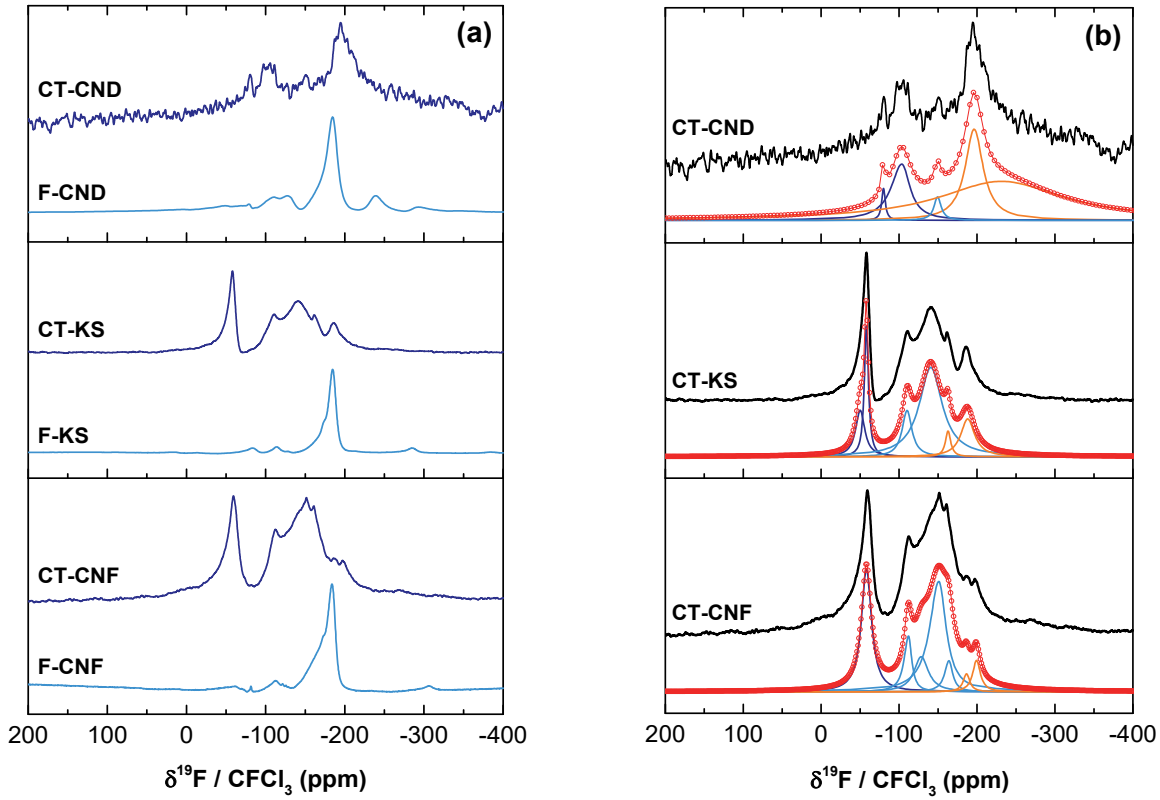


Figure 41 – a) Spectres RMN ^{19}F du solide enregistrés à 34 kHz pour les trois précurseurs, avant (16 scans) et après (3072 scans) choc thermique et b) déconvolution des spectres des exfoliés

Les spectres RMN de chaque échantillon ont été traités numériquement, en utilisant des fonctions Lorentziennes pour retrouver l'enveloppe expérimentale avec le moins de contributions possibles. De cette analyse en découlent les proportions en groupements CF/CF_2/CF_3 selon la gamme de déplacements chimiques, regroupées dans le **Tableau 10**.

Les répartitions pour les échantillons CT-KS et CT-CNF semblent équivalentes, avec une forte diminution des groupements primaires CF, au profit des groupements CF_2 devenus majoritaires, mais aussi d'une part non négligeable de CF_3. Les résultats indiqués confirment le scénario suivant : la défluoration drastique s'opérant à haute température par formation de

fluorocarbones consomme les atomes de fluor des plans carbonés, mais aussi au niveau des sites défectueux. A la suite de cela, les atomes de fluor isolés, faiblement greffés à la matrice par hyperconjugaison, se délocalisent préférentiellement vers les sites défectueux (bords de plan) et former des groupements fluorés plus complexes. Cela permet d'expliquer ces disparités en termes de répartition, mais aussi de force de liaison.

Concernant les CND, le comportement est totalement différent, puisque le classement selon les proportions reste sensiblement le même, avec une majorité de liaisons C-F covalentes inchangées, seule la concentration en fluor a fortement diminué au cours du traitement. Le fluor a été évacué sans exfoliation de la matrice. La microscopie à force atomique a permis de révéler le mode d'accommodation des atomes de fluor pour les nanodisques. Les disques fluorés se présentent comme discontinus avec des plaques [30, 41]. En outre, les bords ne sont pas libres, mais fermés. Une observation minutieuse des disques en MET (étude réalisé au C3MAG de Point-à-Pitre, un partenaire privilégié du laboratoire), réalisée sur un grand nombre de clichés, a montré que les disques bouclaient sur les bords. Les gaz fluorés émis lors du choc thermique ne permettent pas l'exfoliation du fait de cette entrave, et sont évacués par les discontinuités des disques. Ainsi, plutôt que la séparation des disques, des gonflements localisés sont observés.

Tableau 10 - Répartition des groupements fluorés après déconvolution des spectres

	CT-CND	CT-KS	CT-CNF
%CF	80,8	16,2	6,8
$\%CF_2$	2,3	60,4	69,9
$\%CF_3$	16,9	23,4	23,3

5.2. Conclusion sur les matériaux obtenus par choc thermique

Même si les blocs élémentaires constitutifs des nanocarbones fluorés sont sensiblement les mêmes, à savoir des feuillets de graphène fluoré, la réponse du matériau vis-à-vis d'une source de chaleur intense et ponctuelle peut diverger. Dans la majorité des cas, une expansion volumique s'est produite, en plus du phénomène de réduction dans le plan, menant à des architectures ouvertes intéressantes.

Les résultats moins convaincants sur la phase $(C_2F)_n$ montrent que la concentration reste un paramètre clé dans l'exfoliation, puisqu'une quantité élevée de fluor mène davantage à un matériau exfolié in fine. L'empilement (…FCCF FCCF…) ne favorise pas l'exfoliation.

Pour expliquer les résultats surprenants pour les CND, il convient de revenir à leur structure intrinsèque. Loin d'être une structure ouverte, comme pressenti, une coque vient fermer les bords; l'évacuation des gaz entravant puisque ces derniers sont évacués par des défauts des plans. Les changements se réalisent progressivement sans expansion volumique massive, mais plutôt selon une dégradation/réduction.

6. Conclusion générale sur l'exfoliation thermique

D'une manière générale, grâce à la présence d'une importante quantité de fluor greffée sur la matrice carbonée, l'exfoliation de graphites fluorés par choc est efficiente. Ce procédé peut constituer être une méthode efficace pour synthétiser des matériaux graphéniques légèrement fluorés, tout en permettant une augmentation d'échelle de production.

La première étape du procédé complet, concernant la fluoration d'un graphite de type HOPG, a demandé une attention particulière pour l'optimisation des conditions de fluoration. Optant pour une fluoration dynamique, en utilisant le fluor moléculaire comme agent fluorant, afin de promouvoir la diffusion du fluor jusqu'au cœur du matériau cristallisé, le challenge d'obtention d'une phase $(CF)_n$ pure a demandé des affinements des paramètres systématiques (température;temps). Une répartition homogène des atomes dans le volume implique des conditions régies par des mécanismes de greffage mais aussi de dégradation simultanée, qu'il est nécessaire de vaincre pour inhiber la formation de défauts trop nombreux.

La présence de fluor est nécessaire à la génération de fluorocarbones volatiles sous l'effet de la température, tels que CF_4 ou encore C_2F_6, étape clef dans le procédé d'exfoliation développé. Ce phénomène favorise l'expansion du matériau, grâce à la répartition et à la mobilité des gaz dans l'espace interfeuillets, induisant un développement de celui-ci. Le triptyque d'analyses en température appliquée au précurseur le plus favorable a permis de déterminer une température critique autour de 600 °C, au cours de laquelle se produisaient deux étapes thermiquement activées. La défluoration massive est suivie d'une étape de reconstruction de plans de graphène sp^2, amorcés par la présence de carbones résiduels graphitiques. Arrive ensuite un mécanisme de délocalisation des atomes de fluor faiblement liés, du fait de la dilution importante dans les plans, vers les défauts structuraux tels que les bords de plans (CF_2/CF_3).

Le développement d'un procédé de montée rapide en température permet d'exalter ces mécanismes, couplé à la répartition homogène de fluor, favorisant l'exfoliation dans tout le volume. Le flash et l'expansion volumique lors de la génération de gaz aboutissent sur la synthèse de graphène fluoré possédant peu de feuillets, grâce à un précurseur prometteur

qu'est le graphite fluoré. Le procédé est adapté à d'autres morphologies de précurseurs, telles que les nanofibres fluorées, qui présentent un mécanisme d'exfoliation similaire au graphite, à condition d'être initialement riche en fluor et de posséder des défauts ponctuels servant de sites d'amorçage au dézippage. La méthode pourra être employée pour des nanotubes présentant moins de parois.

L'impact sur l'exfoliation thermique de l'empilement des feuillets est aussi démontré avec une énergie d'activation plus élevée pour les fibres, et même l'échec pour les nanodisques, qui bouclent à leurs bords. Les données accumulées sur les graphites fluorés, en termes de caractérisations et de mécanismes, permettent d'aborder et de comparer d'autres méthodes d'exfoliation, électrochimiques et assistée par ablation laser.

Références

[1] Dubois, M., Guerin, K., Ahmad, Y. et al., *Thermal exfoliation of fluorinated graphite.* Carbon, 2014. **77**: p. 688-704.

[2] McIntosh, D., Khabashesku, V.N.,Barrera, E.V., *Nanocomposite fiber systems processed from fluorinated single-walled warbon nanotubes and a polypropylene matrix*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(19): p. 4561-4569.

[3] Zha, J., Ali, S.S., Peyroux, J. et al., *Superhydrophobicity of polymer films via fluorine atoms covalent attachment and surface nano-texturing.* Journal of Fluorine Chemistry, 2017. **200**: p. 123-132.

[4] Delbé, K., Thomas, P., Himmel, D. et al., *Tribological properties of room temperature fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere.* Tribology Letters, 2009. **37**(1): p. 31.

[5] Kwon, S., Ko, J.-H., Jeon, K.-J. et al., *Enhanced Nanoscale Friction on Fluorinated Graphene.* Nano Letters, 2012. **12**(12): p. 6043-6048.

[6] Li, Q., Liu, X.-Z., Kim, S.-P. et al., *Fluorination of Graphene Enhances Friction Due to Increased Corrugation.* Nano Letters, 2014. **14**(9): p. 5212-5217.

[7] Nomede-Martyr, N., Disa, E., Thomas, P. et al., *Tribological properties of fluorinated nanocarbons with different shape factors.* Journal of Fluorine Chemistry, 2012. **144**: p. 10-16.

[8] Thomas, P., Delbé, K., Himmel, D. et al., *Tribological properties of low-temperature graphite fluorides. Influence of the structure on the lubricating performances.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(5): p. 1095-1099.

[9] Ahmad, Y., Guérin, K., Dubois, M. et al., *Enhanced performances in primary lithium batteries of fluorinated carbon nanofibers through static fluorination.* Electrochimica Acta, 2013. **114**: p. 142-151.

[10] Delabarre, C., Dubois, M., Giraudet, J. et al., *Electrochemical performance of low temperature fluorinated graphites used as cathode in primary lithium batteries.* Carbon, 2006. **44**(12): p. 2543-2548.

[11] Dubois, M., Guérin, K., Zhang, W. et al., *Tuning the discharge potential of fluorinated carbon used as electrode in primary lithium battery.* Electrochimica Acta, 2012. **59**: p. 485-491.

[12] Giraudet, J., Delabarre, C., Guérin, K. et al., *Comparative performances for primary lithium batteries of some covalent and semi-covalent graphite fluorides.* Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1365-1372.

[13] Yazami, R., Hamwi, A., Guérin, K. et al., *Fluorinated carbon nanofibres for high energy and high power densities primary lithium batteries.* Electrochemistry Communications, 2007. **9**(7): p. 1850-1855.

[14] Dubois, M., Guérin, K., Pinheiro, J.P. et al., *NMR and EPR studies of room temperature highly fluorinated graphite heat-treated under fluorine atmosphere.* Carbon, 2004. **42**(10): p. 1931-1940.

[15] Kita, Y., Watanabe, N.,Fujii, Y., *Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride.* Journal of the American Chemical Society, 1979. **101**(14): p. 3832-3841.

[16] Wang, Z., Wang, J., Li, Z. et al., *Synthesis of fluorinated graphene with tunable degree of fluorination.* Carbon, 2012. **50**(15): p. 5403-5410.

[17] Gong, P.W., Wang, Z.F., Wang, J.Q. et al., *One-pot sonochemical preparation of fluorographene and selective tuning of its fluorine coverage.* Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(33): p. 16950-16956.

[18] Giraudet, J., Dubois, M., Hamwi, A. et al., *Solid-State NMR (19F and 13C) study of graphite monofluoride (CF) n: 19F spin− lattice magnetic relaxation and 19F/13C distance determination by Hartmann− Hahn cross polarization.* The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(1): p. 175-181.

[19] Sato, Y., Itoh, K., Hagiwara, R. et al., *On the so-called "semi-ionic" C–F bond character in fluorine–GIC.* Carbon, 2004. **42**(15): p. 3243-3249.

[20] Giraudet, J., Dubois, M., Guérin, K. et al., *Solid-state NMR study of the post-fluorination of (C2. 5F) n fluorine− GIC.* The Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(51): p. 14143-14151.

[21] Giraudet, J., Dubois, M., Guérin, K. et al., *Solid-state 19 F and 13 C NMR of room temperature fluorinated graphite and samples thermally treated under fluorine: Low-field and high-resolution studies.* Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(4): p. 1262-1268.

[22] Guérin, K., Pinheiro, J.P., Dubois, M. et al., *Synthesis and Characterization of Highly Fluorinated Graphite Containing sp2 and sp3 Carbon.* Chemistry of Materials, 2004. **16**(9): p. 1786-1792.

[23] Guérin, K., Yazami, R.,Hamwi, A., *Hybrid-type graphite fluoride as cathode material in primary lithium batteries.* Electrochemical and solid-state letters, 2004. **7**(6): p. A159-A162.

[24] Ferrari, A.C., *Raman spectroscopy of graphene and graphite : disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects.* Solid State Communications, 2007. **143**(1–2): p. 47-57.
[25] Tuinstra, F.,Koenig, J.L., *Raman spectrum of graphite.* The Journal of Chemical Physics, 1970. **53**(3): p. 1126-1130.
[26] Chang, H., Cheng, J., Liu, X. et al., *Facile synthesis of wide-bandgap fluorinated graphene semiconductors.* Chemistry – A European Journal, 2011. **17**(32): p. 8896-8903.
[27] Ferrari, A.C.,Robertson, J., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.* Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.
[28] Diez-Betriu, X., Alvarez-Garcia, S., Botas, C. et al., *Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films.* Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(41): p. 6905-6912.
[29] Mar, M., Ahmad, Y., Dubois, M. et al., *Dual C-F bonding in fluorinated exfoliated graphite.* Journal of Fluorine Chemistry, 2015. **174**: p. 36-41.
[30] Zhang, W., Dubois, M., Guérin, K. et al., *Effect of graphitization on fluorination of carbon nanocones and nanodiscs.* Carbon, 2009. **47**(12): p. 2763-2775.
[31] Zhang, W., Dubois, M., Guérin, K. et al., *Solid-state NMR and EPR study of fluorinated carbon nanofibers.* Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(8): p. 1915-1924.
[32] Rodriguez, N.M., Chambers, A.,Baker, R.T.K., *Catalytic engineering of carbon nanostructures.* Langmuir, 1995. **11**(10): p. 3862-3866.
[33] Yu, A., Ramesh, P., Itkis, M.E. et al., *Graphite Nanoplatelet−Epoxy Composite Thermal Interface Materials.* The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(21): p. 7565-7569.
[34] Stankovich, S., Piner, R.D., Nguyen, S.T. et al., *Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets.* Carbon, 2006. **44**(15): p. 3342-3347.
[35] Li, X., Wang, X., Zhang, L. et al., *Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors.* Science, 2008. **319**(5867): p. 1229-1232.
[36] Han, M.Y., Özyilmaz, B., Zhang, Y. et al., *Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons.* Physical Review Letters, 2007. **98**(20): p. 206805.
[37] Chen, Z., Lin, Y.-M., Rooks, M.J. et al., *Graphene nano-ribbon electronics.* Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2007. **40**(2): p. 228-232.
[38] Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A. et al., *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons.* Nature, 2009. **458**: p. 872.
[39] Chamssedine, F., Dubois, M., Guérin, K. et al., *Reactivity of carbon nanofibers with fluorine gas.* Chemistry of Materials, 2007. **19**(2): p. 161-172.
[40] Herraiz, M., Dubois, M., Batisse, N. et al., *Large-scale synthesis of fluorinated graphene by rapid thermal exfoliation of highly fluorinated graphite.* Dalton Transactions, 2018. **47**(13): p. 4596-4606.
[41] Ahmad, Y., Disa, E., Dubois, M. et al., *The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones.* Carbon, 2012. **50**(10): p. 3897-3908.

Chapitre 3 : Exfoliation de graphite fluoré par voie électrochimique pulsée

1. Introduction 128

2. Procédé de fluoration appliqué au précurseur graphitique 129

2.1. Choix du matériau carboné de départ 130

2.2. Fluoration statique du graphite 131

2.2.1. Mise en œuvre expérimentale 131

2.2.2. Cinétique de fluoration et détermination du rapport F/C 132

2.2.3. Caractérisations physicochimiques des carbones fluorés 136

2.2.3.1. Diffraction des rayons X 136

2.2.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 138

2.2.3.3. Spectroscopie RMN du solide 138

2.2.3.4. Morphologie par microscopie électronique à balayage 140

2.3. Détermination et optimisation de la stœchiométrie favorable CF_x aux mécanismes d'exfoliation électrochimique 141

2.3.1. Influence de la fluoration sur les propriétés d'hydrophobicité 141

2.3.2. Influence de la fluoration sur les propriétés de conductivité 142

2.3.3. Optimisation des paramètres de fluoration autour d'un ratio F/C cible 143

2.4. Conclusion sur la fluoration du graphite 146

3. Exfoliation de graphite fluoré par voie électrochimique pulsée 146

3.1. Présentation du concept et montage expérimental développé au laboratoire 146

3.1.1. Faisabilité d'exfoliation électrochimique de graphite fluoré 147

3.1.1.1 Application d'une tension continue 150

3.1.1.2 Application d'une tension pulsée 151

3.1.2. Optimisation des conditions opératoires 154

3.1.3. Corrélation de la réduction des liaisons C-F en fonction de la fluoration 156

3.2. Propriétés physico-chimiques du matériau issu de l'exfoliation 157

3.2.1. Analyse générale de la structure 157

3.2.2. Preuves de l'efficience de l'exfoliation 158

3.3. Conclusion sur le matériau graphénique obtenu par voie électrochimique pulsée 162

4. Première évaluation du comportement électrochimique des matériaux dans un composite HDL/Graphène 163

4.1. Présentation générale des hydroxydes doubles lamellaires 164

4.2. Méthode et protocole de synthèse utilisés pour la phase HDL 165

4.3. Développement d'une méthode d'élaboration de composites HDL@Graphène par dépôt électrophorétique 167

4.4. Premiers tests électrochimiques du composite 170

5. Conclusion générale sur l'exfoliation électrochimique 172

1. Introduction

L'objectif principal de ce travail est de mettre en évidence les potentialités qu'offre le graphite fluoré comme précurseur original pour la synthèse de graphène en investiguant différentes méthodes d'exfoliation. Dans ce chapitre, à la différence de l'exfoliation thermique mettant en jeu un équilibre solide /gaz générés, l'exfoliation en milieu liquide par voie électrochimique sera considérée. Depuis quelques années, le développement de l'exfoliation électrochimique de précurseurs graphitiques a fourni des résultats concluants, avec un procédé permettant d'atteindre des rendements relativement intéressants, en peu de temps. Néanmoins, les produits synthétisés s'apparentent davantage à des graphènes possédant quelques feuillets [1].

Les études se sont multipliées, avec des variantes généralement sur l'électrolyte utilisé lors de l'exfoliation. En effet, les ions présents en solution vont jouer un rôle majeur dans les mécanismes d'exfoliation, puisque la co-intercalation avec les molécules de solvant de ceux-ci dans la porosité ou dans l'espace interfeuillet, suivie de l'électrolyse du solvant de l'électrolyte, le plus souvent l'eau, à des potentiels définis, va permettre le décrochage progressif des feuillets de graphène. L'expansion volumique de l'électrode en graphite due à l'intercalation engendre une meilleure accessibilité pour les ions, et cela permet au mécanisme d'exfoliation de se produire avec une efficacité accrue. Une étude très récente a même montré que la dynamique d'exfoliation était liée à l'expansion volumique du matériau, avec une efficience élevée lorsque l'électrode était confinée par un dépôt de paraffine à sa surface par exemple [2].

Le procédé d'exfoliation électrochimique se réalise souvent par application d'une tension continue entre les deux électrodes, une électrode de travail en graphite alors que la contre-électrode est en platine le plus souvent. Cet apport d'énergie électrique est nécessaire pour permettre l'électrolyse de l'eau et la génération de gaz sous forme de $O_{2(g)}$, ce qui induit alors des quantités localement présentes dans l'espace interfeuillet, source d'exfoliation des plans.

L'idée ici consiste à utiliser le graphite fluoré comme précurseur alternatif au graphite pur. L'hypothèse à la base du choix de ce matériau se situe au niveau de la variation de l'espace interfeuillet avec la présence de fluor. Engendrant un affaiblissement des interactions de van der Waals pour une concentration minimale en atomes de F, ainsi qu'une répartition homogène, la génération des gaz au cours de l'électrolyse devrait être facilitée. Le caractère isolant à fort taux de fluoration doit être évité, orientant l'étude vers des graphites fluorés de faible teneur en fluor, mais homogènes dans le volume.

Dans un premier temps, notre démarche a donc consisté à optimiser les paramètres de fluoration d'un graphite, dans notre cas une feuille de graphite flexible, afin d'atteindre une gamme de produits fluorés avec des taux de fluoration variables, et d'évaluer certaines propriétés (conductivité, hydrophobicité, …) avant de définir le taux de fluoration adapté. Il a donc été choisi de se focaliser sur une méthode de fluoration dite statique permettant de contrôler précisement la quantité de fluor moléculaire F_2 en interaction, procédé assurant une diffusion efficace pour des stœchiométries faibles. Pour cela, il convient de se placer dans des conditions variables pour le précurseur, autour d'une température cible (400 °C) et ainsi de viser des rapports F/C proportionnels aux différents paramètres [température ; temps] de fluoration. Une fois le précurseur fluoré obtenu, sa caractérisation physico-chimique a été réalisée, avec en particulier la détermination de la stœchiométrie finale du composé CF_x par prise de masse, en négligeant les faibles dégradations durant la fluoration. Pour de faibles taux de fluoration dans des nanocarbones graphitisés, potentiellement sensibles à la décomposition sous F_2 du fait de leurs dimensions nanométriques, il a été montré par comparaison des taux de fluoration obtenus par prise de masse et RMN du fluor ^{19}F, que la décomposition est négligeable pour de faibles teneurs en fluor, et donc pour les conditions de fluoration les plus douces [3]. Une telle conclusion s'appuie sur l'équivalence des rapports atomiques F/C par les deux méthodes d'évaluation, signe que peu, voire pas, de carbones sont perdus par décomposition sous forme de fluorocarbones volatils de type CF_4, C_2F_6.

Les verrous à lever sont le caractère isolant des graphites fluorés, de même que leur hydrophobie puisque le choix s'est porté sur des électrolytes aqueux. Les leviers utilisés pour cette méthode électrochimique seront donc la versatilité de la fluoration, et son contrôle comme discutés, mais aussi la possibilité de défluorer électrochimiquement. Les deux niveaux, chimique et électrochimique, seront discutés.

La génération de matériaux graphéniques, fluorés ou non, est étudiée au travers de la fluoration, de par la concentration mais aussi la répartition de fluor, des électrolytes aqueux possibles mais aussi des conditions d'exfoliation, continue ou pulsée, à des potentiels définis.

2. Procédé de fluoration appliqué au précurseur graphitique

En se plaçant en dehors du domaine de stabilité rédox des molécules de solvant et/ou des ions intercalés, prévu par les potentiels théoriques de Nernst en milieu aqueux, la génération des espèces gazeuses (O_2, H_2) dans l'espace de van der Waals résulte dans l'exfoliation des particules de graphène, mono- ou multi-couches ; ce processus peut se réaliser progressivement et de manière contrôlée [4].

Pour démontrer l'intérêt de la fluoration du précurseur, sachant que la présence de fluor greffé induit inévitablement une variation de certaines propriétés physico-chimiques, notamment un caractère isolant marqué et l'hydrophobie, au sein du matériau, il est nécessaire de répondre à la question suivante : quel serait le rapport F/C idéal pour avoir une fonctionnalisation homogène, sans pour autant annihiler les propriétés conductrices du précurseur utilisé, la méthode étant électrochimique ? Il apparait donc clairement que la fluoration doit rester partielle au sein du matériau, mais avec une répartition relativement homogène des atomes du fluor dans la matrice. En effet, l'exfoliation électrochimique étant un phénomène se propageant de la surface jusqu'au coeur du matériau, une homogénéité des zones fluorées dans le volume entrainera d'une part un processus constant dans le temps, et d'autre part, un matériau exfolié in fine de nature chimique similaire.

2.1. Choix du matériau carboné de départ

Cette thèse s'inscrit dans une problématique de synthèse de graphène fluoré, avec une idée de développement d'un procédé de production pouvant potentiellement être étendu à une échelle supérieure à celle du laboratoire, et à coût modéré. Pour cela, il est nécessaire de partir d'un graphite pur, mais néanmoins abordable économiquement : cela induit un compromis sur la cristallinité du précurseur. Finalement, le choix s'est porté sur un graphite compressé expansé, que l'on trouve sous forme de feuille flexible (produit GoodFellow®) ; avec une épaisseur de 0,125 mm et une pureté de 99,8%. Cette morphologie permet une structuration intéressante des futures électrodes, directement prêtes pour l'utilisation au sein de la cellule électrochimique. L'analyse en MEB souligne cette morphologie différente par rapport à un HOPG (**Figure 42**). En outre, cet aspect peut s'avérer intéressant pour faciliter les mécanismes d'exfoliation progressifs de particules de taille respectable pour des applications. De plus, ce façonnage intrinsèque évite la formulation d'électrodes faisant intervenir l'addition de liants polymériques, pouvant limiter l'exfoliation et polluer les particules générées.

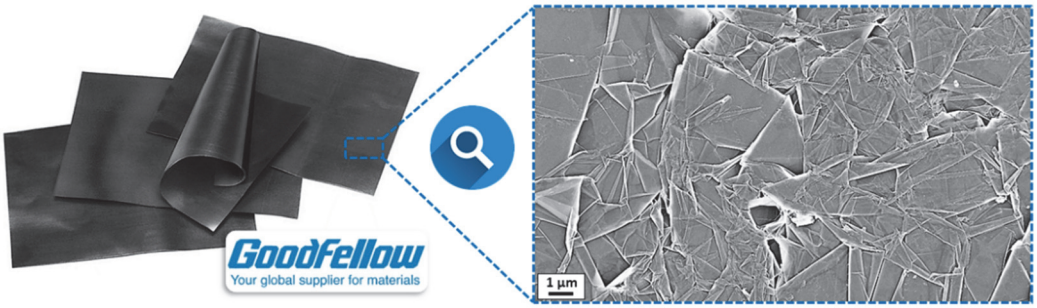


Figure 42 – Aperçu des feuilles de graphite flexible utilisées, et de la structure microscopique analysée avant fluoration par MEB

2.2. Fluoration statique du graphite

Pour réaliser cette fonctionnalisation partielle, en évitant une modification excessive de la structure par hyperfluoration de surface, le choix de la méthode de fluoration s'est porté sur une fluoration statique cette fois-ci, i.e. dans une atmosphère contrôlée (pression) de fluor moléculaire pur dans un réacteur fermé. En effet, a contrario de la méthode de fluoration dynamique, l'atmosphère ici est partiellement saturée en fluor. L'atmosphère de F_2 est continuellement renouvelée en mode dynamique ; ainsi, un excès en gaz réactif est toujours présent en surface, favorisant, si la température de traitement l'induit, l'hyperfluoration (formation de groupements CF_2 et CF_3) voire la décomposition en CF_4 et C_2F_6 volatils. Au contraire, par injection d'une quantité définie de F_2, suffisante pour que la diffusion ne soit tout de même pas limitée, cet excès et ses conséquences sont évités. Durant cette phase de fluoration, deux paramètres vont être modulés afin d'étudier leur influence sur la synthèse des électrodes de graphite fluorées : la température et le temps de fluoration. Hormis ces deux paramètres, la synthèse des précurseurs s'effectue selon un traitement de fluoration rigoureusement identique pour chacun des échantillons. La quantité de fluor injectée est définie à 800 mbar, pour ne pas être limité en gaz réactif tout en évitant une quantité trop importante vis-à-vis de la quantité de carbone à fluorer.

2.2.1. Mise en œuvre expérimentale

Pour les fluorations du graphite expansé utilisé dans cette étude, les manipulations ont été réalisées sur le même dispositif que pour l'étude thermique du chapitre précédent. A la différence d'une fluoration dynamique où seul le débit est fixé, le pilotage du système est primordial, ce n'est pas uniquement une visualisation du bon déroulement de l'interaction gaz/solide, mais un moyen efficace de contrôler la réaction. La fluoration statique nécessite des quantités précises, des débits contrôlés, pour mener une étude à la fois qualitative et quantitative du taux de fluoration, tout en étant reproductible.

La procédure de fluoration systématiquement employée pour les expériences sur le graphite est la suivante :

- Mise sous vide primaire d'une nacelle en nickel passivée sur laquelle sont disposées des bandelettes de graphite (environ 25x10x0,13 mm^3) pendant 60 minutes, pour retirer toute trace d'humidité (**Figure 43**).
- Montée en température de 10 °C/min jusqu'à une valeur cible T_{cible}, et palier pendant 60 minutes pour une température homogène sous vide dynamique.

- Injection de la quantité de fluor moléculaire F_2 souhaitée (déterminée en fonction de la pression interne et du volume dans le réacteur – 800 mbar) à débit constant (40 mL/min).
- Réaction hétérogène gaz/solide entre le graphite et le fluor à température constante, avec suivi de la variation de pression synonyme de greffage de fluor (baisse) ou décomposition (augmentation).
- Balayage sous N_2 (100 mL/min) jusqu'au retour à température ambiante et neutralisation.

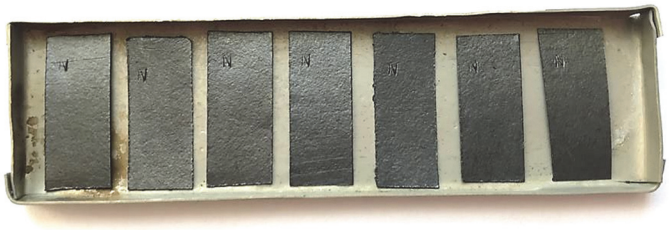


Figure 43 - Aperçu d'une nacelle à l'intérieur de laquelle se trouvent les bandelettes de graphite à fluorer

2.2.2. Cinétique de fluoration et détermination du rapport F/C

Le four de fluoration étant piloté via une interface développée au sein du laboratoire, la réaction entre le précurseur graphitique et le fluor gazeux est évaluée constamment durant la réaction, grâce à l'indicateur de pression relative dans le réacteur, permettant ainsi de distinguer les phénomènes en concurrence lors du processus de fluoration statique, à savoir :

- le greffage d'atomes de fluor par formation de liaisons C-F (diminution de la pression) ;
- la dégradation de la structure par formation de fluorocarbones volatils de type CF_4, C_2F_6, … représentant le stade ultime de fluoration d'un atome de carbone (augmentation de la pression). Si en bords de plan, ou sur les défauts structuraux, des groupements CF_2/CF_3 sont formés, un apport supplémentaire de fluor peut conduire au détachement de ces groupements en produits gazeux.

La **Figure 44** représente l'évolution de la pression en fonction du temps, courbe que l'on peut assimiler à une isotherme de fluoration, pour une condition de fluoration appliquée.

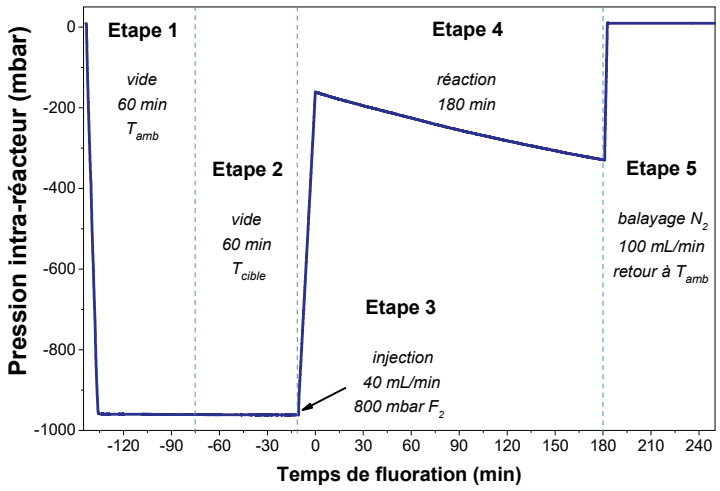


Figure 44 – Exemple d'une isotherme de fluoration, pour 800 mbar injecté à une température T_{cible}, pendant 180 minutes

La **Figure 45** reprend un exemple de gamme de fluorations réalisées pour des températures différentes (entre 380 et 420 °C), à temps de réaction équivalent (180 minutes). Tout d'abord, le premier constat que l'on peut dresser au regard de ces tendances est une certaine linéarité de la consommation en fluor lors du temps de mise en contact, quels que soient les paramètres imposés, démontrant le greffage d'atomes de fluor dans la matrice graphitique, et l'absence de réaction de dégradation par formation de molécules gazeuses de type C_nF_{2n+2} ($CF_{4(g)}$ notamment) (remontée en pression). En outre, plus la température est élevée à temps de contact équivalent, plus la consommation est importante, donc le ratio F/C augmente par conséquent. Néanmoins, l'allure de la consommation diffère : linéaire pour de faibles températures de fluoration (380 voire 400 °C), le comportement converge vers une allure exponentielle décroissante pour de plus hautes températures. Cette modification de la pression s'explique en partie par des mécanismes de fluoration évolutifs. En effet, le fluor va tout d'abord réagir avec des défauts présents en bords de grains par exemple, des sites réactifs préférentiels pour un greffage ne nécessitant pas une activation thermique importante. L'énergie induite par de fortes températures va générer la formation de liaisons C-F rapidement, ce qui s'exprime par une baisse rapide de la pression, i.e. une consommation du gaz réactif. Le mécanisme de fluoration est ensuite régit par la diffusion des atomes de fluor dans la matrice carbonée. Il est important de noter que plus le carbone est fonctionnalisé par le fluor, plus les cinétiques de fluoration sont ralenties, de par une accessibilité réduite des sites réactifs.

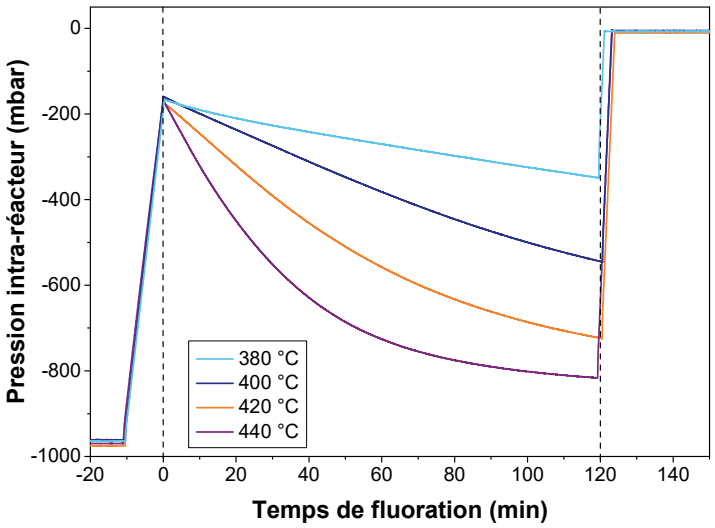


Figure 45 - Evolution de la pression à l'intérieur du réacteur lors de l'interaction du fluor avec le graphite pour un temps de contact de 180 minutes sous 800 mbar, à différentes températures

Le rapport F/C obtenu in fine est calculé par prise de masse des échantillons, en faisant l'hypothèse qu'à ces températures, la réaction de dégradation par formation de fluorocarbones volatils n'est que très peu présente. Des études préalables par spectroscopie RMN du solide avaient montré que le rapport F/C obtenu par prise de masse est cohérent avec cette hypothèse, dans cette gamme de températures [3]. Pour cela, chaque plaquette initialement disposée dans la nacelle a été pesée avant (*m(C)*) et après traitement (*m(CFx)*) de fluoration, et le rapport a été calculé selon la relation :

$$\frac{F}{C} = \frac{n(F)}{n(C)} = \frac{m(F)/M(F)}{m(C)/M(C)} = \frac{m(CFx)\text{-}m(C)/19}{m(C)/12}$$

Quant à l'augmentation du temps de réaction, elle devrait elle aussi, en théorie, induire une consommation plus importante de fluor. Les isothermes de fluoration confirment cette hypothèse. Cependant la courbe de fluoration à 440 °C indique une augmentation de la pression dans le réacteur au-delà de 120 minutes de fluoration. Cette augmentation de pression indique qu'il y a génération de gaz, vraisemblablement de fluorocarbones volatils, principalement CF_4 et dans une moindre mesure des fluorocarbones de plus hautes masses molaires comme C_2F_6, C_3F_8 …mais aussi des problèmes de diffusion. Afin d'évaluer en première approximation cette dégradation du graphite fluoré en conditions de fluoration statique, le nombre de moles de CF_4 a notamment été calculé selon le principe suivant. La consommation stœchiométrique est déterminée par prise de masse de l'échantillon et comparée à la variation de pression, qui nous permet de remonter au nombre de moles.

On peut alors calculer le nombre de moles de F_2 engagées indirectement dans la formation de CF_4 grâce à la relation :

$$n_{F_2}^{CF_4} = n_{\text{consommation stoechiométrique}} - n_{\text{consommation pression}} \quad (1)$$

$$n_{F_2}^{CF_4} = \frac{\text{coefficient stoechiométrique} \times m_{initial}}{12} - n_{F_2 injecté} \times \text{pourcentage de mole de } F_2 \text{ consommé} \quad (2)$$

Le **Tableau 11** reprend les différentes fluorations réalisées pour obtenir les éventuels précurseurs destinés à l'exfoliation électrochimique, avec les taux de fluoration obtenus par prise de masse, et les calculs associés à savoir le pourcentage de fluor consommé par rapport à la quantité introduite dans le réacteur ainsi que la répartition de cette consommation entre fonctionnalisation du graphite à l'état solide par le fluor et formation de CF_4 volatils.

Tableau 11 - Gamme de fluoration de graphite expansé entre 360 et 440°C, avec détermination de la quantité de fluor initiale consommée, et calcul du rapport F/C par prise de masse

		360°C	380°C	400°C	420°C	440°C
1 h	F_2 consommé		13,7%	44,5%		
	Répartition		CF | CF_4	CF | CF_4		
			13,7% | 0%	39,9% | 4,65%		
	F/C		$CF_{0,12}$	$CF_{0,31}$		
2 h	F_2 consommé		31,1%	66,3%	85,66%	90,92%
	Répartition		CF | CF_4	CF | CF_4	CF | CF_4	CF | CF_4
			26,9% | 4,2%	57,2% | 9,6%	77,3% | 8,3%	85,5% | 5,5%
	F/C		$CF_{0,24}$	$CF_{0,45}$	$CF_{0,61}$	$CF_{0,70}$
3 h	F_2 consommé		34,5%			81,6%
	Répartition		CF | CF_4			CF | CF_4
			34,5% | 0%			79,9% | 1,75%
	F/C		$CF_{0,29}$			$CF_{0,68}$
4 h	F_2 consommé	32,9%				
	Répartition	CF | CF_4				
		23,4% | 9,5%				
	F/C	$CF_{0,19}$				
5 h	F_2 consommé	25,2%				
	Répartition	CF | CF_4				
		23,9% | 1,3%				
	F/C	$CF_{0,20}$				

D'après ces résultats, formation de CF_2 (mis en évidence par RMN) et dégradation de la matrice carbonée lors de l'interaction gaz/solide semblent intervenir dans la majorité des cas, plus particulièrement à haute température, ou bien pour des temps longs de contact avec le fluor. Cette évolution du taux de CF_2 et de fluorocarbones volatils ainsi générés pourrait s'expliquer par la structure intrinsèque du graphite utilisé. S'agissant d'un graphite expansé compressé, les méthodes physiques utilisées fragilisent la structure du matériau, créant ainsi certains défauts, comme des atomes de bords de plan de graphène particulièrement réactifs.

L'affinité forte carbone/fluor entraine des réactions parasites au greffage covalent. Néanmoins, la corrélation entre le pourcentage de fluor consommé et la concentration en atomes de fluor greffés en fonction de la prise de masse est clairement démontrée, avec un écart relativement faible (1,3-9,6%), permettant de faciliter l'appréciation de la stœchiométrie par la prise de masse.

De plus, pour une même température, la mise sous fluor induit en quelque sorte un nettoyage des défauts. En effet, le taux de fluor consommé semble diminuer avec le temps, ce qui pourrait s'apparenter à un « etching » de la surface instable par dégradation de parties de plans de graphène, avant le véritable greffage covalent.

En outre, les résultats de prise de masse montrent que la température a un impact plus marqué sur le taux de fluoration du graphite que le temps de traitement. Il est cependant difficile d'établir un lien direct entre ces deux paramètres (température et temps de fluoration) et la répartition de cette consommation de fluor (entre la formation de liaisons C-F sur le graphite et la formation de CF_2 et CF_4 gazeux). La variation des paramètres de synthèse permet d'obtenir un large panel de graphites fluorés à partir du graphite flexible avec des stœchiométries et des répartitions en atomes de fluor variables, allant de $CF_{0,1}$ à $CF_{0,7}$.

2.2.3. Caractérisations physicochimiques des carbones fluorés

2.2.3.1. Diffraction des rayons X

La première analyse a consisté à étudier l'évolution de la structure cristallographique générale de la gamme d'échantillons fluorés, et pour cela la technique la plus adaptée demeure la diffraction des rayons X.

Le premier constat que l'on peut dresser sur le précurseur graphitique de départ se situe au niveau de sa cristallinité, puisque la présence des réflexions (002) voire (004) du graphite sont présentes, à 26° et 55° respectivement (**Figure 46**). La largeur à mi-hauteur du graphite (**Tableau 12**) indique un taux de cristallinité élevé malgré sa méthode de mise en forme, avec une longueur de cohérence selon l'axe c de 27,8 nm.

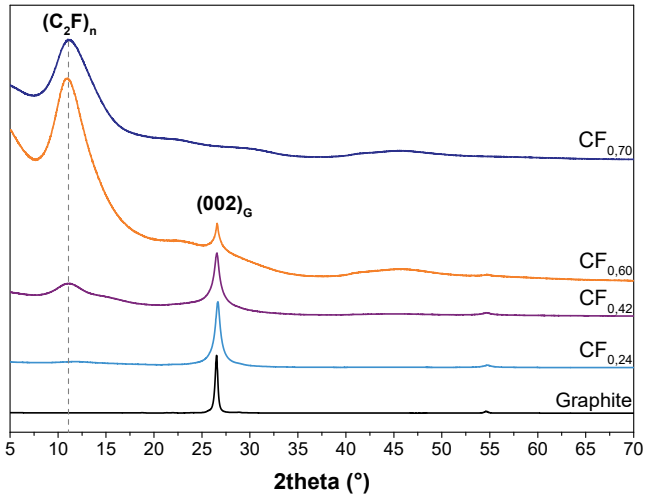


Figure 46 – Diffractogrammes X de graphites fluorés possédant des taux de fluoration différents

L'étape de fluoration, i.e. de greffage d'atomes de fluor dans la matrice, vient modifier significativement cette structuration graphitique, avec notamment une augmentation de la largeur des raies de diffraction avec le taux de fluoration, liée à la diminution des longueurs de cohérence de la phase graphite. De plus, si on se focalise à plus petits angles de diffraction, l'émergence d'un pic large situé à 11° confirme cette fonctionnalisation du graphite, puisqu'il est synonyme de la formation d'empilements de type $(C_2F)_n$, de plus en plus marqué avec l'augmentation du taux de fluoration. La distance interfeuillet correspondante à cet enchainement (…FCCF FCCF…) est 0,8 nm. L'apparition de cette structure dès les plus faibles rapports F/C met en évidence l'augmentation de l'espace interfeuillets dans ces zones qui pourra être mis à profit lors de l'exfoliation. A plus fort taux de fluoration ($CF_{0,7}$), l'épaulement à 14° (d=0,63 nm) montre la formation progressive de la phase $(CF)_n$, étape suivante dans le mécanisme de fluoration à ces températures de fluoration pour ce précurseur graphitique, avec un empilement (…FCF FCF…). Une phase graphite est présente jusqu'à un rapport F/C de 0,6.

Tableau 12 - Calcul des largeurs à mi-hauteur et des longueurs de cohérence pour une gamme d'échantillons fluorés pendant 120 minutes pour la réflexion (002) du graphite

F/C	Graphite	$CF_{0,24}$	$CF_{0,42}$	$CF_{0,60}$	$CF_{0,70}$
Largeur à mi-hauteur (°)	0,319	0,527	0,671	0,687	-
Lc (nm)	27,8	16,8	13,2	12,9	-

2.2.3.2. *Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier*

La spectroscopie Infrarouge a donc ensuite été logiquement utilisée pour mettre en évidence la présence de fluor greffé au sein de l'échantillon carboné, et apprécier la nature des liaisons C-F (**Figure 47**). Avec une réponse caractéristique située entre 1100 et 1250 cm^{-1}, la fluoration se distingue immédiatement avec l'émergence d'une bande de vibration à 1220 cm^{-1}. Sa position est caractéristique de la formation de liaison C-F de covalence maximale (le déplacement de cette bande de vibration vers les hauts nombres d'onde est lié à l'augmentation de la covalence de la liaison C-F [5].

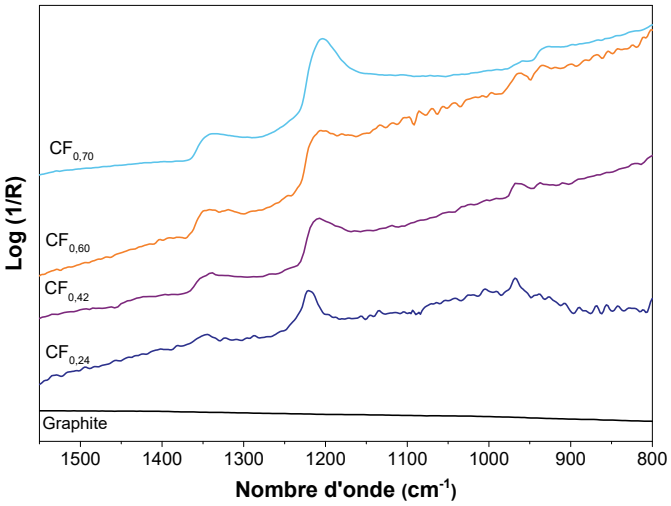


Figure 47 – Spectres infrarouge de graphites fluorés possédant des taux de fluoration différents

2.2.3.3. *Spectroscopie RMN du solide*

Les précurseurs fluorés ont été analysés en RMN du fluor ^{19}F et du carbone ^{13}C afin de pouvoir identifier la nature des fonctions fluorées greffées, mais aussi estimer la covalence des liaisons C-F. Les spectres RMN du ^{19}F obtenus pour des échantillons broyés en rotation à l'angle magique (MAS) avec une vitesse de 14 kHz sont présentés à la **Figure 48**. La bande de plus forte intensité, ayant pour déplacement chimique -190 ppm par rapport à $CFCl_3$, correspond aux liaisons C-F. Cette position indique que les liaisons C-F générées lors des fluorations sont covalentes (les liaisons C-F à covalence affaiblie se situant à des déplacements chimiques de l'ordre de -130 ppm au maximum) [6]. Néanmoins, la dissymétrie de cette bande avec un épaulement permet de distinguer à la fois des liaisons C-F d'une phase $(CF)_n$ (-190 ppm) que d'une phase $(C_2F)_n$ (-170 ppm). Pour des taux de fluoration faibles, comme l'échantillon $CF_{0,20}$ par exemple, l'acquisition d'un spectre s'avère relativement compliquée, avec des bandes assez larges du fait de la fonctionnalisation partielle, liées à la gêne occasionnée par les électrons de conduction restants dans le réseau. Le principal constat est

que les échantillons synthétisés à différentes températures dans l'intervalle 380-440°C présentent tous des liaisons C-F avec un degré de covalence identique, maximum.

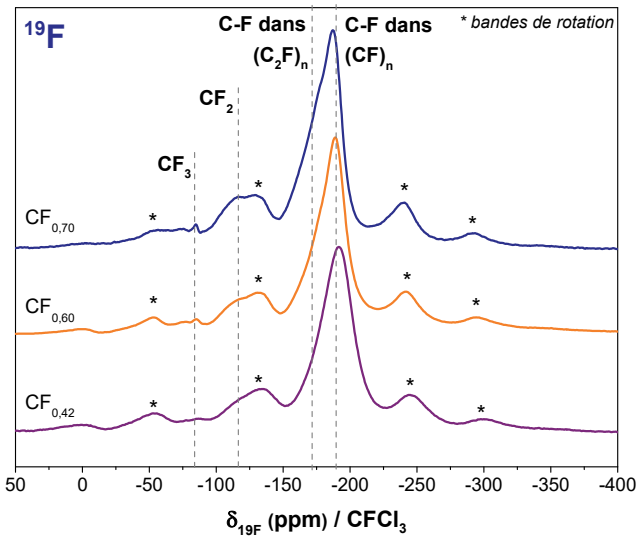


Figure 48 – Spectres RMN en rotation à l'angle magique du ^{19}F enregistrés à une vitesse de rotation de 14 kHz

Les spectres RMN de la **Figure 48** ont été réalisés en rotation à l'angle magique à 14 kHz, ce qui explique la présence des bandes de rotation qui se situent de part et d'autre (-130 ppm et -240 ppm pour les premières) de la bande isotrope de la liaison C-F. En effet, des essais d'acquisition à 32 kHz ont démontrés que ces deux bandes sont des bandes de rotation, du fait de leur déplacement à cette vitesse. Bandes de rotation mises à part, les bandes aux alentours de -120 ppm et de -80 ppm, positions attendues pour les groupements CF_2 et CF_3 présentent des intensités faibles, donc ceux-ci sont présents en faibles proportions. Ainsi, les spectres RMN du fluor montrent que les principales liaisons crées lors de la synthèse des précurseurs fluorés sont des liaisons de type C-F covalentes.

Les précurseurs de plus hauts taux de fluoration ont aussi été analysés en RMN du carbone ^{13}C afin de vérifier les types de carbone présents suite à la fluoration. Les spectres de la **Figure 49a**) réalisés en configuration MAS (10 kHz) confirme la présence de liaisons C-F (pic à 85 ppm) et la formation de la phase $(C_2F)_n$. En effet, la bande ayant pour déplacement chimique 42 ppm correspond aux carbones de type sp^3 liés à d'autres carbones du réseau, typique de l'empilement (…FCCF FCCF…) de cette phase. Les précurseurs fluorés ont cependant conservés une partie des carbones hybridés sp^2, dont la bande significative ayant un déplacement chimique de 130 ppm est bien présente sur les spectres RMN ^{13}C. Cette valeur de 130 ppm au lieu de 120 ppm comme pour le graphite pur s'explique par les interactions avec les liaisons C-F voisines.

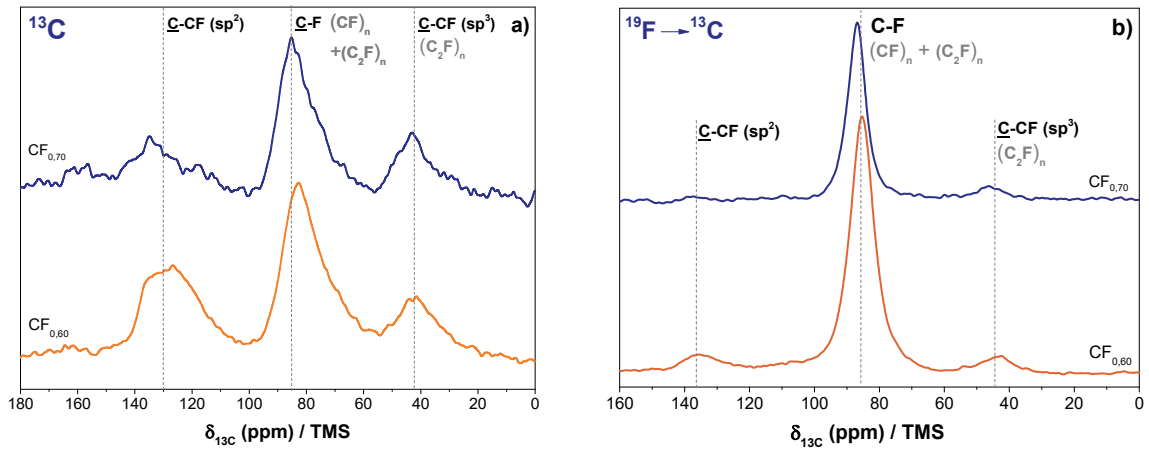


Figure 49 - Spectres RMN en rotation à l'angle magique du ^{13}C a) enregistrés à une vitesse de rotation de 10 kHz, et en polarisation croisée $^{19}F \rightarrow {}^{13}C$ b)

Des spectres RMN ^{13}C en conditions de polarisation croisée (CP) $^{19}F \rightarrow {}^{13}C$ ont aussi été enregistrés sur les mêmes échantillons (**Figure 49b**). Cette configuration a pour but de favoriser l'observation de liaisons de type C-F, en privilégiant la détection des atomes de carbone directement impliqués dans ce type de liaison, ou à distance d'interaction magnétique. En outre, la CP permet de réduire considérablement le temps d'acquisition, puisque c'est le temps de relaxation spin-réseau des atomes de fluor qui entre en jeu (abondance isotopique beaucoup plus conséquente), typiquement plus court que celui des carbones. Les bandes à 42, 84 et 135 ppm sont attribuées aux C sp^3 (phase $(C_2F)_n$), aux liaisons C-F covalentes et aux carbones sp^2 en interaction avec les atomes de fluor voisins, respectivement. Il faut noter qu'aucune bande n'est présente à 110 ppm, position attendue pour les groupements CF_2, démontrant leurs faibles quantités au sein de l'échantillon.

2.2.3.4. Morphologie par microscopie électronique à balayage

Comme évoqué précédemment, les choix de ce type de précurseur s'explique par le grand nombre d'expériences à réaliser pour mettre en évidence la faisabilité d'un tel protocole, et dans la perspective d'effectuer des optimisations aussi bien sur le précurseur fluoré, que sur la technique électrochimique en elle-même. Les clichés MEB réalisés montrent que la fluoration n'a pas d'impact apparent sur la morphologie du précurseur, seul un effet de charge dû au caractère isolant témoigne de la fluoration (**Figure 50**). Cela montre que la fluoration reste tout de même douce, il n'y pas a de variation significative de la porosité ou de l'organisation, qui pourrait être due à une exfoliation partielle, ou une décomposition.

La structure générale s'avère tout de même relativement désorganisée, avec des grains compressés aléatoirement, avec des tailles de plusieurs dizaines de micromètres maximum.

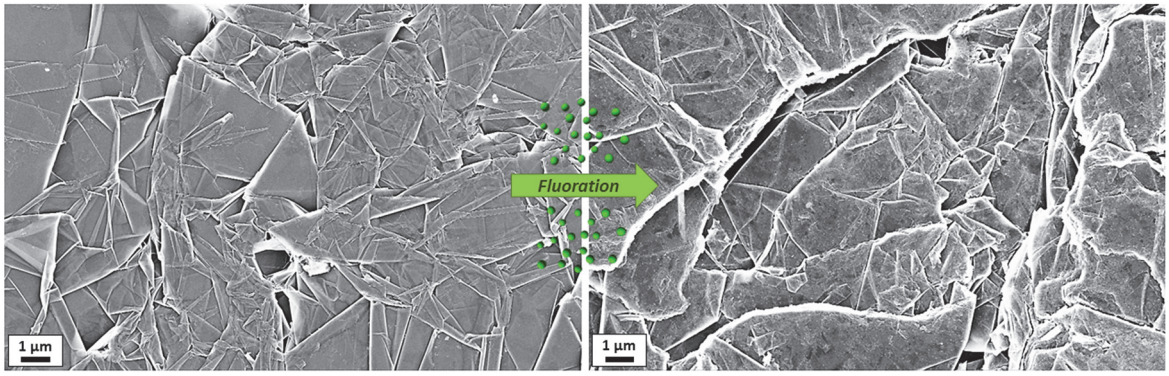


Figure 50 - Clichés MEB du graphite, avant et après fluoration, témoignant de l'invariance de morphologie

2.3. Détermination et optimisation de la stœchiométrie favorable CF_x aux mécanismes d'exfoliation électrochimique

En gardant à l'esprit la question : « le fluor, un avantage pouvant vite devenir un frein à la méthode d'exfoliation électrochimique ? », certains paramètres physico-chimiques clés ont été étudiés. Une fluoration trop conséquente va jouer sur ceux-ci ; il est nécessaire d'appréhender ces variations afin d'établir un protocole rigoureux pour favoriser les méthodes mis en jeu. Pour cela, les caractères conducteur de l'électrode, mais aussi hydrophile/hydrophobe, doivent être caractérisés post-fluoration.

2.3.1. Influence de la fluoration sur les propriétés d'hydrophobicité

Nul besoin de préciser une fois de plus que la présence de fluor génère un caractère hydrophobe, généralement directement corrélé à la concentration en atomes de fluor greffés au sein du précurseur. Le mécanisme d'exfoliation électrochimique se déroulant en milieu aqueux, il est primordial d'avoir une mouillabilité suffisante du précurseur par l'électrolyte, pour favoriser l'efficacité de la méthode électrochimique, et générer la synthèse de particules de carbone.

Afin de mettre en évidence l'évolution du caractère hydrophile/hydrophobe avec la fluoration, des mesures d'angle de contact à l'eau ont été réalisées (**Figure 51**). Initialement hydrophile (angle de contact < 90°), une conversion vers un caractère hydrophobe est observée pour une fonctionnalisation même partielle avec le fluor, i.e. pour un rapport F/C aux alentours de 0,2.

L'établissement d'une loi générale régissant l'impact de la fluoration sur l'angle de contact. L'augmentation de l'angle de contact, correspondant à un abaissement de l'énergie de surface, est significative mais l'évolution reste tout de même aléatoire pour des taux de fluoration supérieurs à $CF_{0,3}$. Ceci est lié au fait que nous corrélons une propriété de surface, l'hydrophobicité, à un indicateur volumique, le taux de fluoration. Ce phénomène de surface

va ainsi jouer un rôle sur la mouillabilité de l'électrode dans le milieu aqueux de la cellule électrochimique. Les angles mesurés (90-130°) traduisent l'hydrophobie dès que F/C est supérieur à 0,2.

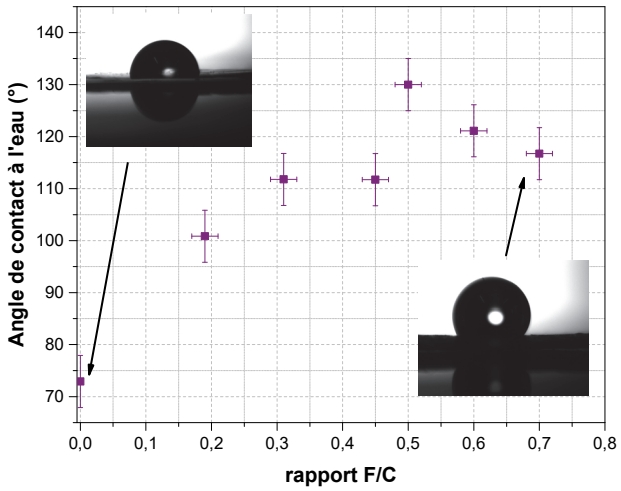


Figure 51 - Corrélation de l'angle de contact à l'eau des graphites fluorés en fonction de la concentration en fluor, et mise en évidence de l'augmentation de l'hydrophobicité par tensiométrie

2.3.2. Influence de la fluoration sur les propriétés de conductivité

La fluoration va aussi induire des modifications des propriétés de conduction du matériau, avec une ouverte de la bande interdite. Or, la conservation d'une bonne conductivité électronique est primordiale pour une grande efficience lors de l'utilisation en tant qu'électrode de travail au sein de la cellule électrochimique. Des mesures de résistivité du matériau, ont été réalisées par la méthode des 4 pointes, pour les différents échantillons fluorés, et exprimés en fonction de la conductivité, grandeur inverse à la résistivité (**Figure 52**). Celle-ci s'avère rapide et adaptée pour mesurer la résistivité d'un matériau sous forme de couche mince, ou d'échantillons plans comme ceux de l'étude. Quatre pointes alignées et distantes du même espacement sont appliquées par simple pression sur l'échantillon analysé. Un courant est injecté par les pointes externes, créant ainsi une variation de potentiel sur l'échantillon. La tension U est alors mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre.

Cette mesure de tension conduit à la valeur de la résistance du matériau via la formule :

$$R = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} d \qquad (3)$$

avec R la résistance du matériau (Ω/cm)

U la tension mesurée (V)

I le courant appliqué (A)

d l'épaisseur de l'échantillon (cm)

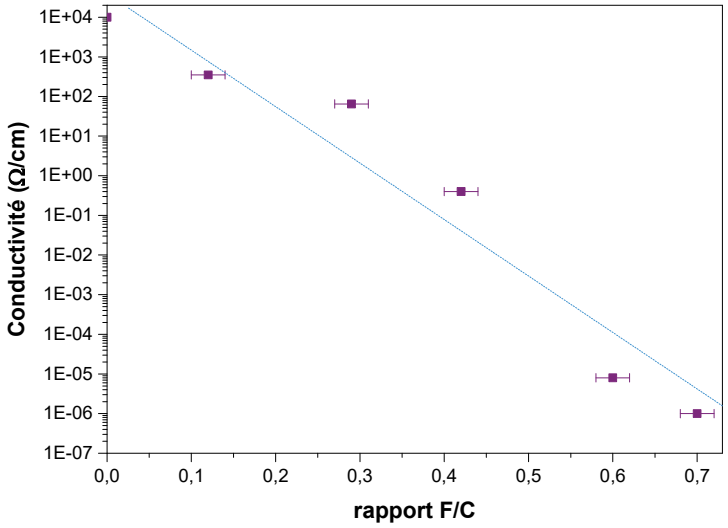


Figure 52 – Conductivité des précurseurs fluorés en fonction du taux de fluoration

Les résultats témoignent sans ambiguïté de la corrélation entre fluoration et caractère isolant apporté en surface. En effet, la conductivité chute avec la concentration en fluor greffé : le passage de l'état hybridé sp^2 des carbones des feuillets de graphène à sp^3 après fluoration annihile la délocalisation des électrons π. Progressivement, au fil de la fluoration, le graphite devient isolant, avec la création de liaisons C-F. On note néanmoins que la conductivité est encore maintenue à des valeurs acceptables (de l'ordre de 100 Ω/cm) jusqu'à un rapport F/C de 0,3 (donc une stœchiométrie $CF_{0,3}$). Cette observation suggère une répartition homogène des atomes de fluor, grâce au procédé statique. Dans le cas d'une saturation de la surface en fluor, la conduction de surface aurait été très faible, même pour des échantillons à faible taux de fluoration.

Ainsi, le précurseur fluoré qui semble pertinent pour l'exfoliation électrochimique est un graphite possédant un faible taux de fluoration avec un compromis aux alentours de $CF_{0,3}$ aussi bien en termes de conductivité que d'hydrophobicité, ce qui sera mis en évidence lors des exfoliations par voie électrochimique.

2.3.3. Optimisation des paramètres de fluoration autour d'un ratio F/C cible

La stœchiométrie idéale pour cette manipulation étant fixée à $CF_{0,3}$, il est nécessaire de travailler sur les paramètres de fluoration. En effet, selon les leviers actionnés lors de la fluoration, à savoir le temps et la température, les expériences pourront aboutir à des répartitions d'atomes de fluor divergentes, pour une stœchiométrie identique in fine.

Certains des précurseurs initialement préparés s'imposent comme ce précurseur idéal recherché pour l'utilisation dans ce processus. Prenons par exemple l'échantillon obtenu par fluoration à 400 °C pendant 60 minutes, face à celui obtenu à 380 °C pendant 180 minutes. L'agent fluorant vient tout d'abord s'adsorber sur l'extrême surface du matériau, puis réagit avec les carbones avec un passage de l'hybridation sp^2 à sp^3. Ici, aucun nouveau concept n'est démontré, mais c'est à ce moment-là que la température va jouer un rôle important. En effet, une forte température va aboutir sur la création instantanée d'une liaison C-F, sans laisser le temps à des phénomènes de diffusion de se produire. Au contraire, pour des énergies thermiques fournies moins importantes, les atomes de fluor vont pouvoir migrer dans la matrice, et réagir avec des sites dans le volume, ce qui va induire une fluoration volumique, en opposition avec une fluoration surfacique à haute température pour des temps courts.

Par la suite, la ligne directrice a donc été de travailler, et de définir un nouveau panel d'échantillons, en recentrant les températures autour de 400 °C, sans hésiter à réaliser des fluorations plutôt longues (240 minutes par exemple). La **Figure 53** reprend les différentes courbes obtenues pour la seconde partie de la fluoration du précurseur graphitique, avec des profils sensiblement similaires à ceux obtenus pour des fluorations sans dégradation. Les profils de consommation en fluor sont quasi-linéaires, avec une diminution progressive de la pression synonyme de greffage du fluor sur la matrice.

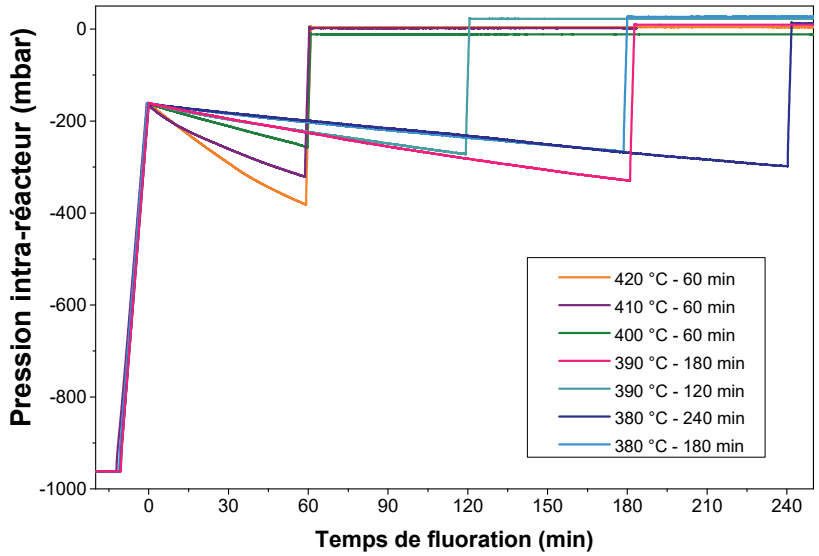


Figure 53 – Evolution de la pression de fluor moléculaire à l'intérieur du réacteur en interaction avec le graphite, pour obtenir la stœchiométrie cible $CF_{0,3}$ selon différents conditions (température;temps)

Afin de déterminer la stœchiométrie des composés fluorés, seule la méthode par prise de masse a été retenue. Les tableaux suivants (**Tableau 13** et **Tableau 14**) représentent certaines conditions de traitements de fluoration appliqués pour l'obtention de rapport F/C proche de

0,3 et rapportent les taux de fluoration obtenus suivant les paramètres température-temps mis en place, ainsi que le pourcentage de fluor consommé par rapport à la quantité initiale introduite dans le réacteur. Il est important de noter que la quantité de fluor consommée est différente après optimisation du fait de la modification de la masse de graphite à fluorer, mais le fluor étant en excès, la stœchiométrie n'est pas impactée.

Tableau 13 - Données caractéristiques d'une fluoration de graphite (380°C pendant 4h) pour 8 échantillons présents lors d'un même traitement de fluoration

plaquette	1	2	3	4	5	6	7	8
m initiale (g)	0,0406	0,0402	0,0404	0,0408	0,0406	0,0406	0,0391	0,0378
m finale (g)	0,0598	0,0585	0,0594	0,0602	0,0594	0,0589	0,0562	0,0543
prise masse (g)	0,0192	0,0183	0,0190	0,0194	0,0188	0,0183	0,0172	0,0165
F/C	**0,30**	**0,29**	**0,30**	**0,30**	**0,29**	**0,28**	**0,28**	**0,28**

Tableau 14 - Résultats de l'évolution du taux de fluoration en fonction de la température et du temps de contact

		380°C	390°C	400°C	410°C	420°C
1h	**F_2 consommé**			11,8%	19,9%	27,8%
	CF_x			$CF_{0,23}$	$CF_{0,34}$	$CF_{0,40}$
2h	**F_2 consommé**		13,9%	20,2%		
	CF_x		$CF_{0,25}$	$CF_{0,39}$		
3h	**F_2 consommé**	12,9%	19,4%			
	CF_x	$CF_{0,23}$	$CF_{0,35}$			
4h	**F_2 consommé**	17,1%				
	CF_x	$CF_{0,29}$				

Ces résultats soulignent que l'augmentation de la température, pour des temps de contact similaires, induit une augmentation de la consommation en fluor, et de ce fait, un rapport F/C plus élevé. De plus, on remarque très nettement que l'impact de la température sur le taux de fluoration est plus marqué que celui du temps de traitement, qui permet de privilégier une répartition homogène des atomes de fluor greffés jusqu'au cœur du matériau. En effet, les atomes de fluor possèdent davantage de temps pour diffuser dans le réseau. Cette répartition des atomes de fluor dans la matrice sera approfondie dans la partie 3.1.3, avec la

mise en évidence de la réduction des fonctions fluorées en fonction de la largeur de l'électrode au cours de l'exfoliation. Les spectres IRTF, mais aussi RMN ainsi que les diffractogrammes étant très similaires, à ceux de l'échantillon $CF_{0,42}$ présentés en **figures 5, 6 et 7**, ils ne sont pas reportés ici. Les angles de contact sont compris entre 105 et 115°.

2.4. Conclusion sur la fluoration du graphite

La gestion de deux paramètres importants, à savoir étendre la température et le temps d'interaction fluor/carbone, permet de générer une gamme de précurseurs de graphites fluorés, potentiellement utilisables en tant qu'électrode de travail pour l'exfoliation électrochimique. Néanmoins, même si certaines propriétés sont affectées par le greffage, telles que la conductivité électronique ou la chimie de surface en générale, une fluoration partielle permet une utilisation du graphite fluoré pour la synthèse potentielle de graphène fluoré. Une stœchiométrie pivot semble sortir du lot, et s'imposer comme le précurseur idéal. Un compromis s'établit donc entre d'une part, le taux de fluoration, et l'hydrophobie et la conductivité électronique d'autre part.

Partant sur un rapport F/C de 0,3, l'étape suivante a donc consisté à façonner les conditions de fluoration autour de cette stœchiométrie. La variation des paramètres de fluoration permet de générer des gradients de répartition des groupements fluorés modulables, selon le type d'applications visées : fluoration de surface ou fluoration plus homogène jusqu'au cœur.

3. Exfoliation de graphite fluoré par voie électrochimique pulsée

3.1. Présentation du concept et montage expérimental développé au laboratoire

Pour mener à bien les expériences d'exfoliation électrochimique, un montage à deux électrodes a été mis en place : une électrode à base de graphite ou de graphite fluoré, en face de laquelle se trouve un fil de platine. La particularité de cette dernière réside au niveau de sa mise en forme. En effet, dans le but de maximiser les phénomènes rédox à sa surface, mais aussi à une surface proche de celle de la plaquette de graphite, le fil a été mis en spires régulières (diamètre environ 5 mm). La **Figure 54** schématise le montage développé.

Les deux électrodes sont ensuite reliées à une alimentation programmable, permettant de délivrer une différence de potentiel entre les deux électrodes, plongées dans un volume d'électrolyte constant, i.e. une immersion identique des électrodes entre chaque expérience. La génération de gaz à partir de la co-intercalation de molécules et ions dans l'espace interfeuillet de l'électrode de travail et l'électrolyse de l'eau devraient entrainer l'exfoliation et le

détachement de feuillets de l'électrode, et leur transfert vers l'électrolyte. Un noircissement du milieu électrolytique, synonyme d'exfoliation et de transfert dans l'électrolyte, est alors attendu. Une fois l'expérience terminée, il sera nécessaire d'effectuer des cycles de lavage/filtration afin d'éviter la re-précipitation du sel inorganique de l'électrolyte sur les particules, selon le protocole suivant :

- Etape 1 : Filtration sous vide de la suspension de graphite fluoré exfolié avec un filtre en Téflon de porosité 0,22 µm ;
- Etape 2 : Lavage du solide déposé à l'eau distillée pour éliminer toute trace d'acide ou de KOH résiduel, jusqu'à obtention d'un test au papier pH positif (pH neutre) ;
- Etape 3 : Mise-en-suspension du carbone obtenu dans un volume défini de solvant organique ;
- Etape 4 : Sonification au doigt à ultrasons (sonification pulsée pendant 5 minutes) ;
- Etape 5 : Centrifugation de la suspension homogène (2h à 6000 tr/min) ;
- Etape 6 : Récupération du surnageant constitué de particules graphéniques.

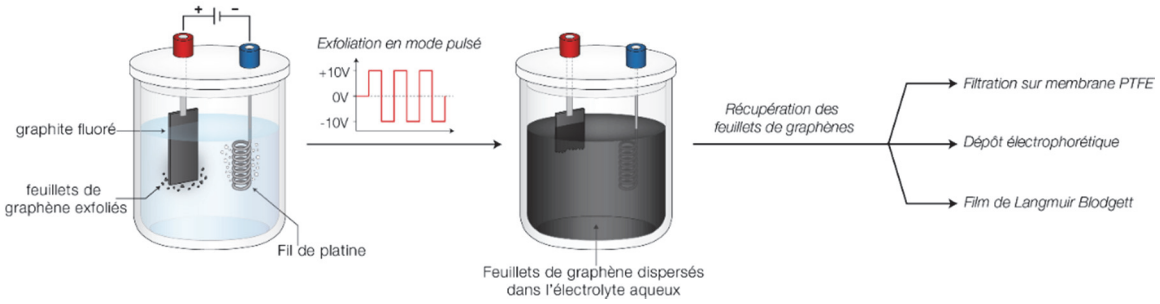


Figure 54 – Concept général de l'exfoliation électrochimique de graphite fluoré

3.1.1. Faisabilité d'exfoliation électrochimique de graphite fluoré

Comme introduit dans la partie bibliographique, l'exfoliation de graphite, ou plus particulièrement de graphite fluoré dans le cas de cette étude, vise à délaminer progressivement les feuillets de graphène par co-intercalation/électrolyse, engendrant une augmentation de la surface accessible aux molécules/ions de l'électrolyte. Avant de se détacher, les feuillets s'écartent et créent une porosité interlamellaire, ainsi que des surfaces libres de part et d'autre des feuillets, tout en gardant un contact électrique. Une méthode électrochimique sensible à la surface serait alors utile pour déterminer celle-ci. Bien entendu, après détachement, les feuillets ne sont plus comptabilisés par cette méthode. Afin de mettre en évidence la faisabilité de l'exfoliation électrochimique de graphite fluoré, une méthode qualitative basée sur l'évolution de la capacité de double couche électrique telle que décrite par Helmholtz en 1853 [7], a été mise en œuvre. D'après ce modèle, la capacité de double

couche (notée *C*) est directement proportionnelle à l'aire de l'interface surfacique (notée *A*) comme le montre l'équation 4 :

$$C = \frac{\varepsilon_r.\varepsilon_0.A}{d} \quad (4)$$

Avec ε_r la constante diélectrique de l'électrolyte,
ε_0 la constante de permittivité du vide,
d l'épaisseur effective de la double couche (ou distance de séparation des charges).

En se basant sur cette hypothèse, mais aussi sur le fait que la surface spécifique développée par un monofeuillet de feuillet de graphène est relativement importante, l'augmentation de la capacité de l'électrode en graphite fluoré pourrait donc en première approximation être assimilée à l'accroissement de la surface spécifique développée, et donc au mécanisme de détachement d'une partie des feuillets de graphène à partir du précurseur graphite fluoré. L'affaiblissement des interactions de van der Waals à la fois par le fluor mais aussi la co-intercalation de molécules/ions de l'électrolyte, puis leur décomposition en gaz dans l'espace interfeuillet induisent une accessibilité favorisée des espèces ioniques le long de la surface, par écartement des feuillets.

Expérimentalement, afin de valider la possibilité d'utiliser un graphite fluoré en électrode, un montage électrochimique de type 3 électrodes a été mis en place (**Figure 55**). Celui est composé d'une électrode de travail (notée WE) à savoir une plaquette de graphite fluoré, une contre-électrode (notée CE) en platine ainsi qu'une électrode de référence Hg/Hg_2SO_4 dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 1M. Il est important de noter que le potentiel réel de cette dernière est préalablement déterminé vis-à-vis d'une électrode réversible à hydrogène. L'électrolyte aqueux utilisé est une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 de concentration 1M.

Dans un second temps, le protocole électrochimique présenté à la **Figure 55** a été mise en œuvre. Celui-ci consiste en une alternance de phases de voltammétrie cyclique, afin de mettre en évidence l'enveloppe capacitive du graphite fluoré dans le domaine de stabilité de l'électrolyte à pH=6,3 (soit entre -0,38 et 0,85V vs ENH d'après les potentiels de Nernst de réduction et d'oxydation de l'eau à ce pH), et d'application de potentiel constant égal à +9V vs ENH pendant 60s puis 120s afin de maximiser l'exfoliation. Les premiers tests selon ce protocole n'étant pas concluants, une légère modification a été apportée pour initier la réaction : préalablement au premier potentiel +9V appliqué, une courte phase (10s) à -9V est réalisée. La réduction partielle de certaines liaisons C-F, non seulement facilite, mais initie

l'exfoliation du matériau, comme il sera présenté par la suite. Rappelons que le graphite présente un rapport F/C de 0,3.

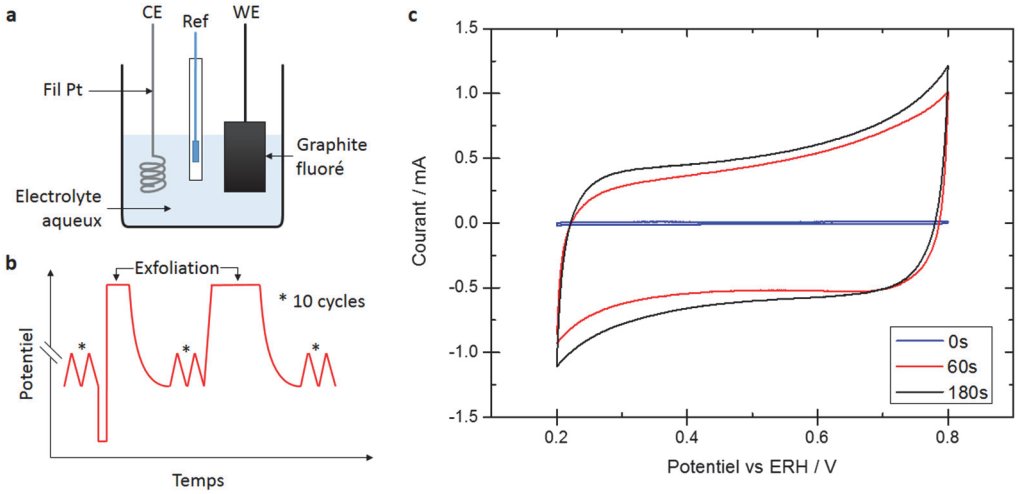


Figure 55 - a) Schéma de la cellule électrochimique à 3 électrodes ; b) profil schématique de potentiel appliqué à l'électrode de travail avec une alternance de phases de voltammétrie cyclique/potentiel constant, et c) mise en évidence de la capacité du matériau par voltammétrie cyclique d'un graphite fluoré $CF_{0,3}$ après 0, 60 et 180s à +9V vs ENH

Comme on peut le constater sur la **Figure 55**, la capacité du matériau, déterminée par intégration de l'enveloppe capacitive, est significativement plus importante après seulement 60s à +9V et est ainsi amplifiée d'un facteur 50 par rapport à la capacité initiale de l'électrode. De plus, on peut aussi noter que la poursuite de l'exfoliation pendant 120s supplémentaires n'influe guère sur la capacité du système, puisque cela n'engendre qu'une faible augmentation de l'enveloppe comparativement à 60s. Ce phénomène s'explique principalement par l'initiation du relargage de feuillets exfoliés dans l'électrolyte (particules noires en suspension) qui ne contribuent plus électrochimiquement à cause de la perte du contact électrique avec l'électrode de travail massive. L'exfoliation électrochimique doit être considérée comme un phénomène de surface du fait de la compétition entre le développement de la porosité et le détachement des feuillets ; ceci induit un comportement capacitif surfacique équivalent, quel que soit le temps d'exfoliation. Pour ces raisons, même si cette mesure reste qualitative, elle permet d'appréhender les potentialités de cette méthode d'exfoliation électrochimique de graphite fluoré.

Comme évoqué précédemment, une première phase d'application de potentiel négatif est nécessaire pour vaincre à la fois un certain caractère isolant localement à l'extrême surface mais aussi l'hydrophobie par la présence de fluor. Cet handicap lié cette méthode d'exfoliation

en milieu liquide nécessite de retrouver un peu de conduction et d'hydrophilie pour favoriser la mouillabilité de l'électrolyte à la surface de l'électrode. Cette première étape étant primordiale, deux stratégies d'application de la tension seront développées : une méthode en continu, conventionnelle, contre une méthode pulsée, plus originale.

3.1.1.1 Application d'une tension continue

L'application d'une tension continue, souvent comprise entre 5 et 10V, s'est développée pour la synthèse de graphène par voie électrochimique, avec l'utilisation de graphite comme électrode de travail, face à une contre-électrode en platine [1, 8, 9]. Progressivement, le milieu électrolytique se teinte en noir, avec la génération au fur et à mesure des particules en suspension. Afin de valider le concept, les premiers tests électrochimiques ont été réalisés avec le graphite flexible brut, non fluoré, plongé dans une solution aqueuse de KOH à 1M (**Figure 56**). Tout d'abord, l'exfoliation semble efficace avec le graphite pur avec l'enregistrement de forts courants positifs de cellule liés à la fois à la co-intercalation d'ions, mais aussi à l'oxydation de l'eau en oxygène gazeux à ces potentiels élevés, induisant par leur combinaison l'exfoliation du matériau. De plus, une expansion volumique de l'électrode de travail durant le processus électrochimique est observée, induisant une augmentation de la surface de celle-ci, et, logiquement, une élévation du courant (la surface électrochimiquement active augmentant). Visuellement, le transfert massif de particules en suspension dans l'électrolyte confirme le mécanisme développé précédemment. Cependant, en parallèle du phénomène d'expansion volumique, a lieu un phénomène de consommation de l'électrode graphitique, expliquant la deuxième phase caractérisée par la diminution progressive du courant à partir de 60 minutes d'application de tension continue, la surface apparente de l'électrode diminuant significativement.

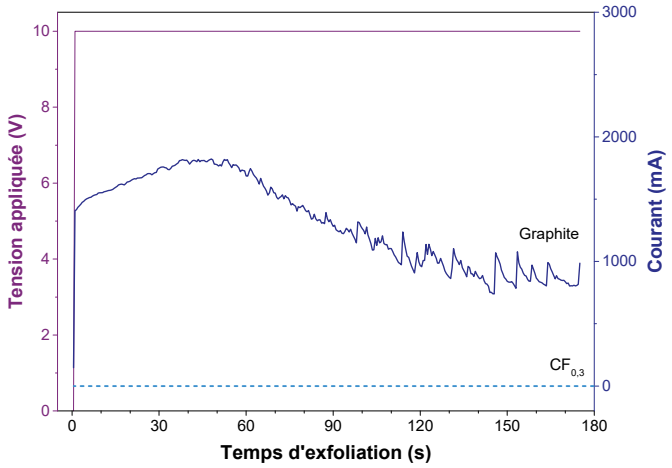


Figure 56 – Evaluation du courant induit par l'application d'une tension continue de 10 V dans KOH 1M, pour un graphite brut, mais aussi après fluoration ($CF_{0,3}$)

L'étude a donc été étendue au graphite fluoré en position d'électrode de travail, placé dans les mêmes conditions de traitement électrochimique. A contrario du graphite brut, aucune exfoliation n'est observée, avec une réponse quasi-nulle en courant (0,2 mA). Ce comportement indique clairement que le caractère conducteur n'est pas suffisant pour assurer une polarisation suffisante des électrodes, et d'induire des phénomènes rédox à l'interface électrode/électrolyte, ne serait-ce que la co-intercalation des ions de l'électrolyte et du solvant.

Les essais réalisés précédemment (partie 3.1.1) avec des cycles voltammétriques ont montré une augmentation de la surface spécifique, comme de la réponse en courant, ce qui semble indiquer que des potentiels négatifs sont nécessaires au bon déroulement du phénomène d'exfoliation électrochimique de graphite fluoré. C'est pourquoi pour la suite, une stratégie d'alternance de tensions, dite pulsée, sera envisagée. L'application de tensions négative puis positive, de façon cyclique pendant un temps défini (quelques secondes), devrait permettre d'améliorer la réponse en courant, et donc l'exfoliation in fine, par réduction préalable d'une partie des liaisons C-F de surface. Le gain en conduction, mais aussi en mouillabilité, facilitera la délamination progressive de l'électrode en solution.

A ce stade, il est possible de faire une analogie avec les cathodes de batteries primaires au lithium en graphite fluoré [10-13]. Des taux de fluoration élevés sont requis pour cette application, soit $0,7<x<1,1$ dans la structure CF_x, avec inévitablement un caractère isolant marqué. Le début de la réduction électrochimique se caractérise par une surtension qui disparait lorsque certaines liaisons C-F sont rompues, permettant le rétablissement d'un état de conduction électronique suffisant. Le potentiel de décharge remonte alors à sa valeur stabilisée. Le cas des batteries Li/CF_x diffère de notre étude par les densités de courant appliquées beaucoup plus faibles, de l'ordre de la dizaine de mA/g. Si la densité de courant est trop élevée, la capacité mesurée chute, ce qui illustre les difficultés à surmonter pour utiliser les CF_x pour l'exfoliation, et la nécessité d'une stratégie en mode pulsé.

3.1.1.2 Application d'une tension pulsée

Afin de conforter cette hypothèse de réduction, une expérience basée sur un montage à 3 électrodes, en appliquant des potentiels de plus en plus négatifs à une électrode de graphite fluoré $CF_{0,3}$ a été réalisée, en voltammétrie cyclique. Dans le cas d'une électrode en graphite pur, des pics en courant (lié à la réduction de l'eau présente l'électrolyte) devraient être observés à partir de potentiels appliqués inférieurs à -0,84V vs ENH (selon Nernst), comme représenté dans l'encart de la **Figure 57**. Or, on constate qu'avec un graphite fluoré, pour des potentiels négatifs modérés, i.e. légèrement inférieurs à la valeur limite pour l'eau, aucune variation de courant n'est révélée, le courant reste nul.

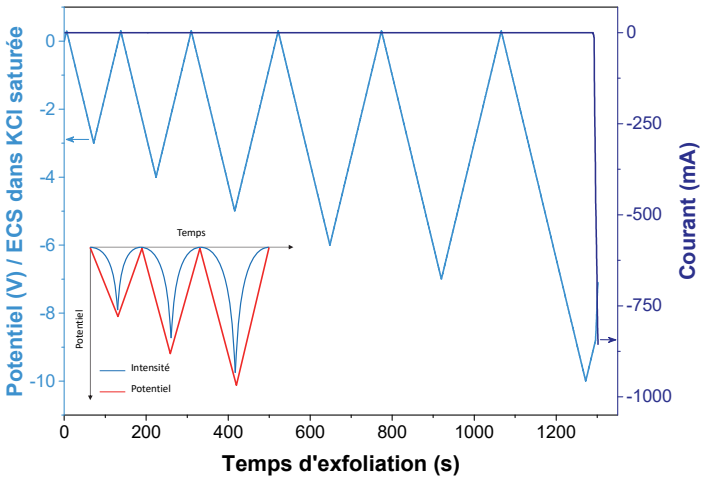


Figure 57 – Détermination du potentiel nécessaire à l'initiation de la réponse en courant après réduction de groupements fluorés isolants

En augmentant le potentiel négatif appliqué, l'apparition soudaine d'un courant négatif est enfin observé, à partir d'approximativement de -10V vs Hg/Hg_2Cl_2. Ceci confirme la nécessité d'appliquer de forts potentiels négatifs pour amorcer la réduction des liaisons C-F au sein de l'électrode. Même si ces potentiels limites sont vraisemblablement variables en fonction du taux de fluoration, des tensions de -10 et +10V ont été choisies pour la suite de l'étude. Par conséquent, les feuillets de graphène obtenus après exfoliation à partir de graphite fluoré présenteront un taux de fluoration plus faible que le précurseur via cette méthode d'exfoliation. L'ampleur de la défluoration doit être déterminée.

De plus, un autre aspect n'a jamais été évoqué jusqu'à présent : le mécanisme d'oxydation des feuillets de graphène durant l'application de hauts potentiels. En effet, de manière classique, des études ont montré que le carbone se voit fonctionnalisé par des groupements oxygénés de surface en électrolyte aqueux lorsque le potentiel appliqué n'est que sensiblement supérieur à la limite d'oxydation de l'eau [14]. La chimie de surface est alors changée, facilitant probablement la co-intercalation des ions de l'électrolyte par analogie avec les nombreuses études sur les oxydes de graphène notamment, dispersables de manière stable dans l'eau. L'impact de potentiels élevés sur cette oxydation devra être étudié ; en particulier, la présence de fluor peut-elle limiter la potentialité de greffage de fonctions oxygénées et accroitre la cinétique d'exfoliation ?

La stratégie pulsée consiste donc à réaliser une alternance de tensions positive (+10V) et négative (-10V) grâce à un dispositif expérimental développé au sein du laboratoire. Connecté à une alimentation programmable classique (Keithley), délivrant au maximum 30V et/ou 5A, un bloc inverseur permet d'inverser la polarité des électrodes ; il est piloté par

système de communication de type Arduino. Un relais double synchrone vient inverser le signe de la tension appliquée entre les deux électrodes de graphite fluoré et de platine. Une interface dédiée, développée sous Labview, permet à la fois d'obtenir un visuel du courant en fonction du temps et de la tension appliquée, mais aussi de fixer les paramètres expérimentaux (temps de pulse, tension, durée totale …).

La **Figure 58** illustre le mode pulsé, par l'enregistrement du courant et de la tension en fonction du temps, en appliquant alternativement des tensions de -10 et +10V pendant 5 secondes chacune, pour deux précurseurs : le graphite brut ainsi que celui fluoré, dans une solution de KOH 1M.

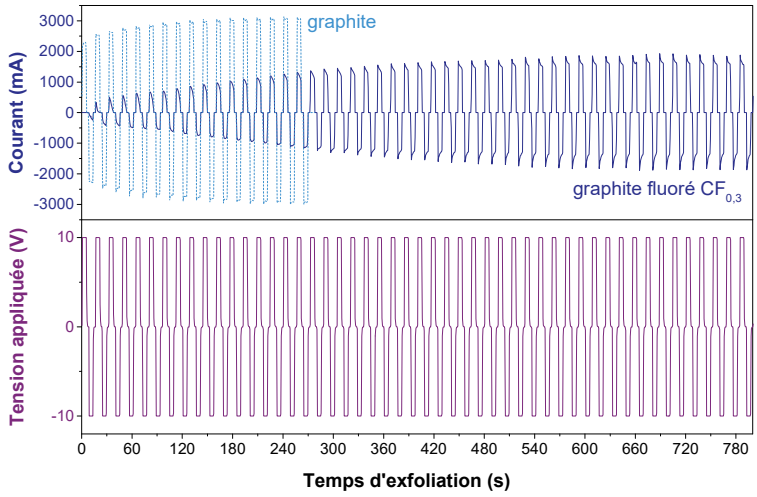


Figure 58 – Evolution du courant en fonction de la tension appliquée (-10V/+10V) et du temps d'exfoliation, pour un graphite fluoré ou non en électrolyte aqueux (KOH 1M)

Si pour le graphite, l'efficacité du procédé semble analogue comparativement au mode continu, dans le cas du graphite fluoré, l'exfoliation se réalise cette fois-ci comme en témoigne les courants élevés mesurés, ainsi que visuellement avec une dispersion massive de particules exfoliés dans l'électrolyte, qui devient noir (**Figure 59**). Il est intéressant de noter que le premier courant mesurable est détecté après la première tension négative appliquée (donc première phase théorique de réduction des groupements fluorés). En outre, ce courant augmente de manière significative au fil des cycles, sans jamais atteindre les courants mesurés pour le graphite brut, pour des surfaces immergées similaires, mais avec une masse différente liée à la fonctionnalisation. Ces dernières remarques peuvent être interprétées comme une réduction progressive de l'électrode fluorée, aboutissant à la création progressive de zones de conductivité qui vont permettre aux processus électrochimiques de co-intercalation et d'oxydation du solvant, et donc à l'exfoliation, de se réaliser efficacement. Plusieurs

électrolytes ont été utilisés, menant à des cinétiques d'exfoliation différentes. Cette influence des électrolytes sera expliquée plus en détails ultérieurement.

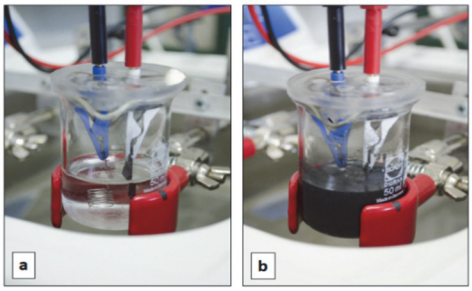


Figure 59 - Cellule électrochimique (a) avant et (b) après 5 minutes d'exfoliation pulsée de graphite/graphite fluoré dans une solution de KOH 1M

3.1.2. Optimisation des conditions opératoires

L'optimisation ayant été faite sur le précurseur fluoré, notamment au niveau des conditions de fluoration, il a fallu aussi travailler sur certains paramètres de la cellule électrochimique, plus particulièrement sur l'électrolyte.

Pour cela, les exfoliations menées ont été réalisées avec 3 électrolytes aqueux différents, afin d'évaluer les mécanismes d'exfoliation dans différents milieux. Des solutions d'acide sulfurique H_2SO_4, de sulfate de sodium Na_2SO_4 et d'hydroxyde de potassium KOH ont été envisagées, toutes à des concentrations de 1M. Les deux premiers électrolytes possèdent les mêmes anions SO_4^{2-} qui sont susceptibles de s'intercaler entre les feuillets de graphite de l'électrode positive durant l'exfoliation, tout en présentant des pH différents (1 et 6,3 respectivement). Ils seront alors comparés aux anions OH^- issus de KOH, plus petits ; une taille réduite est notamment utile pour la diffusion entre les feuillets du précurseur. Une étude de la cinétique d'exfoliation a été réalisée avec ces différents électrolytes. La démarche employée est la suivante : après un temps défini d'exfoliation, l'électrode est lavée intensivement à l'eau distillée, afin d'enlever toute trace d'électrolyte pouvant précipiter dans la porosité, puis séchée 3h à 100 °C sous vide et pesée afin d'en déduire, par rapport à sa masse initiale, la quantité de matière exfoliée. L'électrode est ensuite réutilisée pour poursuivre son exfoliation.

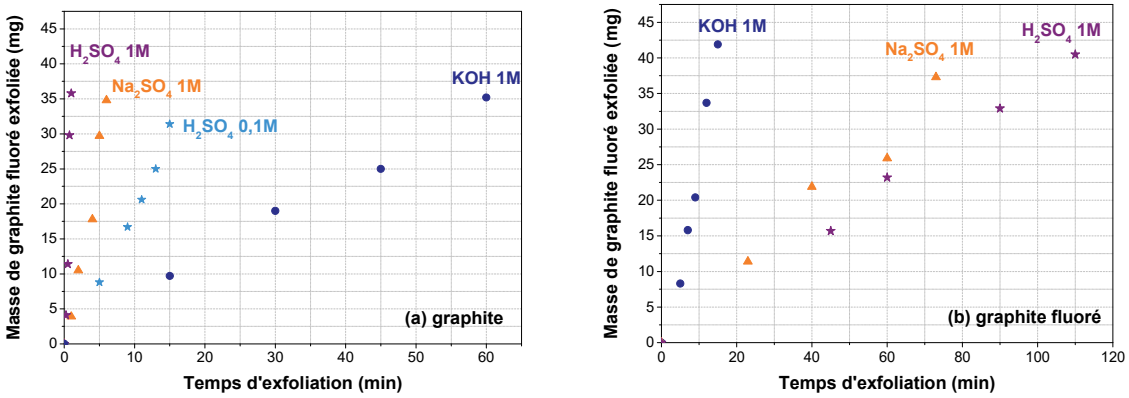


Figure 60 – Masse de graphite fluoré exfolié pour (a) le graphite initial et (b) un graphite fluoré $CF_{0,3}$, pour une tension pulsée (-10V,+10V)

Le premier constat que l'on peut dresser d'après la **Figure 60** se situe au niveau de la cinétique divergente en fonction de la fonctionnalisation, ou non. En effet, dans le cas du graphite brut, la linéarité de la masse exfoliée en fonction du temps, quel que soit l'électrolyte, est clairement visible, indiquant une propagation progressive dans l'épaisseur de l'électrode. Ce comportement peut être expliqué par une intercalation des anions de l'électrolyte entre les feuillets de graphène, et le décrochement de ceux-ci, après affaiblissement des interactions de van der Waals et génération de gaz lors de l'oxydation des molécules de solvants et/ou des ions intercalés, en solution de manière continue tout au long de l'exfoliation. De plus, les deux électrolytes contenant des anions sulfates SO_4^{2-} permettent une cinétique d'exfoliation du graphite plus rapide que pour le KOH, et ce de manière assez significative : avec une durée d'exfoliation de l'ordre de la minute pour l'acide sulfurique, il est nécessaire d'appliquer des tensions durant près d'une heure pour avoir le même rendement dans la solution d'hydroxyde de potassium. Pour un graphite brut, les cinétiques d'exfoliation sont d'autant plus lentes, que le pH est élevé.

Afin de valider l'électrolyte, mais aussi l'influence liée à la fluoration sur les mécanismes, le graphite brut a ensuite été remplacé par un graphite fluoré $CF_{0,3}$. En première approche, le fluor impacte les processus, avec une inversion totale des cinétiques d'exfoliation en fonction des électrolytes. Par exemple, a contrario du graphite pour lequel la cinétique était la plus lente, la solution de KOH s'impose comme l'électrolyte le plus favorable pour le graphite fluoré en terme de vitesse d'exfoliation. Les ions OH^- diffusent plus favorablement entre les feuillets fluorés, ou partiellement défluorés.

Au final, selon le solvant utilisé pour l'exfoliation électrochimique, la présence de fluor s'avère être une bonne stratégie pour augmenter l'efficience du procédé. De plus, la réduction progressive de l'électrode avant le relargage des particules carbonées est modulable, et induit

probablement une certaine maîtrise du taux de fluoration in fine des feuillets. Les durées des phases alternées d'application de tensions positive/négative constitue donc un levier expérimental, avec par exemple des phases de réduction moins longues pour limiter la rupture de la liaison C-F. De plus, ce mécanisme laisse entrevoir une méthode intéressante pour la synthèse de matériaux graphéniques, puisqu'une réduction totale combinée pendant le procédé permet de s'affranchir d'une réduction chimique ultérieure, pouvant altérer la structure des particules.

3.1.3. Corrélation de la réduction des liaisons C-F en fonction de la fluoration

Afin de mettre en évidence la réduction des liaisons C-F qui s'opère à des potentiels négatifs, une mesure de la concentration d'ions F^- transférés dans l'électrolyte durant ces phases de réduction a été effectuée après chaque exfoliation par dosage à électrode spécifique.

Pour cela, le protocole suivant a été appliqué :

1) Exfoliation électrochimique pulsée +10V/-10V pendant 10 minutes dans 10 ml de KOH 1M (renouvelé à chaque exfoliation) ;
2) Filtration sous vide, avec membrane poreuse de 0,22 µm, de la suspension de graphite exfolié ;
3) Prélèvement de 8 ml du filtrat, puis neutralisation avec 3 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 1M afin d'opérer à pH neutre (test papier pH) ;
4) Addition d'un ajusteur de force ionique (nécessaire pour ce dosage spécifique) ;
5) Mesure de la concentration d'ions F^- dans la solution.

La **Figure 61** représente la variation de la concentration d'ions F^- au cours de l'exfoliation, rapportée à la masse de graphite fluoré exfolié (en moles par millilitre par mg de graphène exfolié). Trois graphites fluorés différents ont été testés, variant sur la température et le temps de fluoration, mais ayant des stœchiométries similaires : $CF_{0,30}$ (380°C – 4h), $CF_{0,32}$ (390°C – 3h) et $CF_{0,32}$ (400°C – 1h). De manière générale, une augmentation quasi linéaire de la concentration en ions F^- dans l'électrolyte est observée pour des temps d'exfoliation inférieurs à 30 minutes (correspondant à l'exfoliation de plus de la moitié de l'électrode), puis une légère saturation de cette concentration pour les temps d'exfoliation les plus extrêmes surtout pour les électrodes de graphite fluoré synthétisées à plus hautes températures.

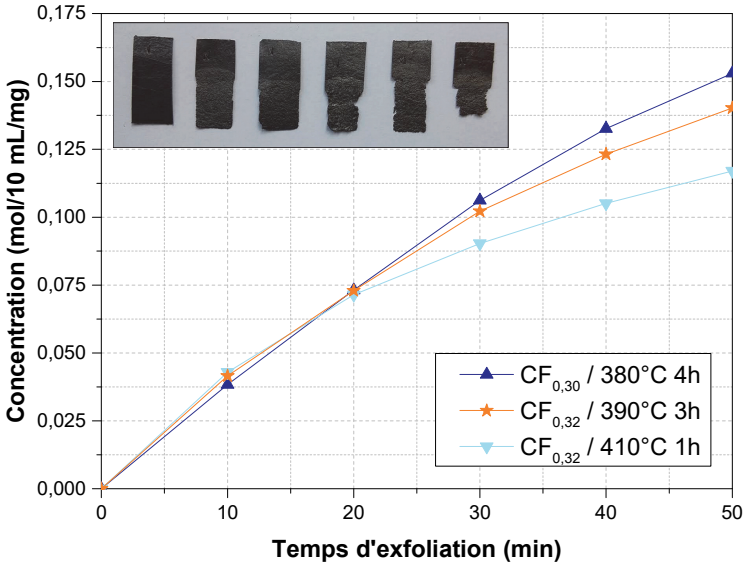


Figure 61 - Dosage de la concentration en ions F^- générés en fonction du temps d'exfoliation électrochimique pour des échantillons de même stœchiométrie $CF_{0,3}$ mais obtenus dans des conditions de fluoration différentes (aperçu au cours de l'exfoliation du produit 380°C – 4h)

Hormis le fait de mettre en évidence la réduction des liaisons C-F lors de l'exfoliation, la mesure de la concentration en ions F^- s'est avérée être aussi un indicateur de la répartition des atomes de fluor dans la matrice, en fonction des conditions de fluoration (température/temps de contact). Les résultats obtenus montrent que des temps de contact plus longs et des températures plus basses favorisent la diffusion du fluor et l'homogénéité dans la matrice fluorocarbonée. En effet, sachant que l'exfoliation électrochimique s'opère de la surface vers le cœur de l'électrode fluorée (visible sur la **Figure 61**), on remarque une saturation de la concentration en F^- pour les temps d'exfoliation les plus longs, ce qui prouve que le cœur de l'électrode possède une stœchiométrie légèrement plus faible en fluor, surtout pour l'échantillon ayant subi le traitement 410°C/1h. Visuelles, l'exfoliation et la défluoration devaient être quantifiées par une caractérisation complète.

3.2. Propriétés physico-chimiques du matériau issu de l'exfoliation

3.2.1. Analyse générale de la structure

Le diffractogramme X du graphite fluoré exfolié présente les mêmes raies ((002) et (004) d'une phase graphitique) que celui du précurseur fluoré avant l'exfoliation, mais beaucoup moins intenses (**Figure 62**). La présence de ces deux raies indique qu'il s'agit bien d'une structure organisée sous forme graphitique même après exfoliation. Ce comportement s'explique par la méthode de dépôt par évaporation de la suspension sur substrat d'analyse. L'activation thermique à 80°C et l'évaporation lente favorisent le ré-empilement des feuillets

déposés en quantité importante requise pour cette analyse, et supérieure à certaines techniques comme la spectroscopie Raman par exemple.

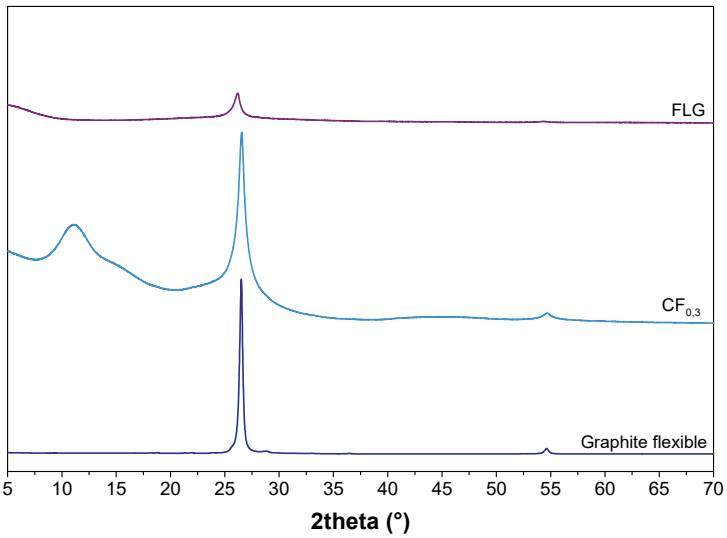


Figure 62 – Evolution des diffractogrammes X au cours de la fluoration, et de l'exfoliation (FLG)

En outre, la raie assimilée à la structure de type $(C_2F)_n$ présente aux alentours des 11° sur les diffractogrammes des précurseurs fluorés a disparu dans l'échantillon exfolié, noté FLG. Sa disparition signifie la réduction massive des liaisons C-F, et/ou un désordre très important.

Evaluer l'organisation structurale de ce type de matériau s'assimile à estimer l'efficience de la méthode, par des techniques comme la spectroscopie Raman, qui sonde l'ordre local, ou encore la microscopie. Le graphène étant relativement difficile à isoler à l'état solide, séché, partant d'un précurseur graphitique, des techniques sur un ordre à longue distance, comme la diffraction des rayons X, restent limitées.

3.2.2. Preuves de l'efficience de l'exfoliation

L'acquisition du spectre Raman du précurseur fluoré a pu être réalisée, en raison du taux de fluoration suffisamment faible pour éviter tout phénomène de fluorescence lors de l'analyse à cette longueur d'onde (ici, 514 nm).

Comme évoqué précédemment, l'efficacité de l'exfoliation de graphite fluoré est clairement révélée grâce à cette technique. La préparation de l'échantillon pour l'analyse est basée sur la formation d'un film selon la méthode de Langmuir-Blodgett. Le principe consiste à disperser le matériau exfolié dans un solvant organique où il sera dispersé de manière stable, ne présentant pas de miscibilité avec l'autre solvant utilisé par la méthode, ici l'eau. Pour notre

étude le diméthylformamide (DMF) a été choisi. La dispersion est ensuite sonifiée pendant 30 minutes, puis centrifugée à 6000 tours/min afin de conserver uniquement les espèces les plus exfoliées. Dans un volume d'eau, un ajout progressif de la suspension vient napper la surface, formant une interface entre les deux solvants, appelée film de Langmuir-Blodgett [15]. Un substrat, typiquement une lame de verre, est alors plongé dans la dispersion, puis retiré de manière contrôlée pour obtenir un dépôt sur celui-ci.

Comme le montre l'encadré de la **Figure 63**, la fonctionnalisation avec le fluor se répercute dans plusieurs zones du spectre obtenu. Relativement bien cristallisé initialement, la fluoration entraine l'émergence de la bande D, mais aussi un élargissement significatif de la bande G, synonyme de désorganisation de la matrice. S'ajoute à cela la quasi-perte de la bande 2D du graphite.

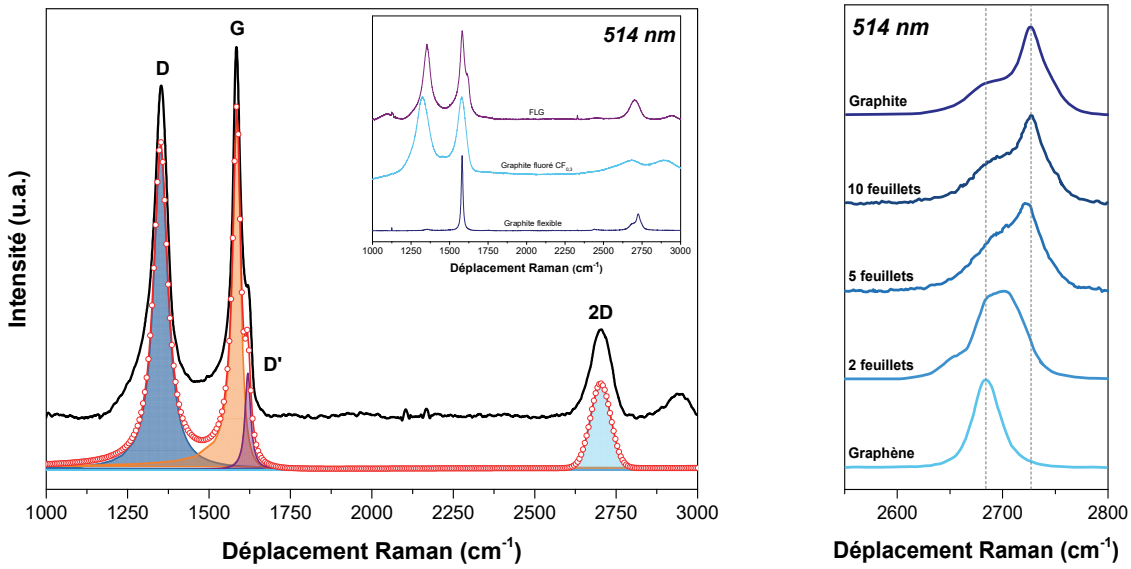


Figure 63 - a) Déconvolution du spectre Raman de l'échantillon exfolié FLG avec l'utilisation de fonctions Lorentziennes et BWF, mettant en évidence la modification du profil Raman, notamment la bande 2D entre le graphite de départ (2 contributions) et le graphène multi-feuillets obtenu (1 contribution isotropique) ; b) Evolution de la bande 2D en fonction du nombre de couches de graphène proposé par Ferrari et al. [16] (Longueur d'onde : 514 nm)

Pour l'échantillon exfolié, la bande 2D semble de prime abord symétrique, et relativement bien positionnée en terme de déplacement Raman (2701 cm^{-1}) selon la littérature [16], ce qui témoigne de feuillets assez bien isolés selon ce modèle, grâce au traitement électrochimique et à la redispersion dans un solvant organique. Néanmoins, la largeur à mi-hauteur déterminée par traitement numérique témoigne de particules défectueuses, avec le

réarrangement matriciel. Pour finir, la présence de la bande D', convoluée à la bande G de l'échantillon FLG, confirme la présence de défauts, typiquement une fonctionnalisation.

Afin de déterminer les valeurs caractéristiques, telles que le rapport des intensités des bandes D et G (I_D/I_G), permettant d'expliciter davantage la signature structurale des matériaux synthétisés par cette méthode, les spectres Raman expérimentaux ont été rigoureusement déconvolués par ajustement numérique (**Figure 63**). Dans ce cas présent, une lorentzienne est utilisée pour ajuster l'enveloppe de la bande D, et une fonction Breit-Wigner-Fano (BWF) pour la bande G [17]. Les bandes D' et 2D sont aussi simulées par deux lorentziennes.

Le **Tableau 6** regroupe les deux paramètres clé issus de l'ajustement numérique du spectre de l'échantillon FLG, à savoir la position caractéristique pour chaque bande, mais aussi la largeur à mi-hauteur de la fonction.

Tableau 15 - Position et largeur à mi-hauteur pour chaque bande caractéristique du spectre Raman, obtenues par déconvolution

	Bande D	Bande G	Bande D'	Bande 2D
Fonction mathématique	Lorentz	BWF	Lorentz	Lorentz
Position (cm^{-1})	1351	1585	1619	2701
Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	51,8	29,6	21,0	71,0

De plus, les données extraites du traitement numérique permettent de remonter à l'ordre structural, en comparant la proportion de défauts au sein du matériau à celle de phases purement graphéniques (**Tableau 7**). Après exfoliation, le rapport I_D/I_G est de 1,40 pour l'échantillon FLG, valeur relativement élevée en comparaison de matériaux analogues tels que des graphènes réduits (1,10 pour Moon et al [18]), mais inférieure à celle du matériau obtenu par choc thermique (1,60) [19]. L'aspect désordonné du matériau final est aussi confirmé par le faible rapport I_{2D}/I_G.

Tableau 16 - Rapport $I_{D+D'}/I_G$, rapport I_{2D}/I_G et taille des cristallites déterminés pour l'échantillon FLG

$I_{D+D'} / I_G$	I_{2D} / I_G	Taille des cristallites L_a (nm)
1,40	0,32	1,21

Des investigations en microscopie ont ensuite été réalisées pour avoir un aperçu à l'échelle microscopique de l'exfoliation. Des dépôts successifs ont permis d'avoir une quantité suffisante de produit pulvérulent pour l'analyse, mais comme démontré par les clichés, au détriment de l'état exfolié. En effet, la structure semble partiellement ré-empilée, malgré des

zones encore exfoliées comme on peut le voir sur la **Figure 64**. A la différence du produit obtenu par choc thermique, encore partiellement fonctionnalisé, la quantité de fluor est trop faible dans ce cas-là, pour venir localement éviter le restacking par répulsion des densités de charge surfaciques induites.

Les analyses EDX semi-quantitatives menées sur les échantillons semblent conforter les mécanismes mis en jeu, mais aussi les teneurs en fluor avant, et surtout après exfoliation. Les phases de réduction par application de tensions négatives ont fait chuter drastiquement la quantité de fluor greffé sur les particules in fine, au profit d'une légère oxydation.

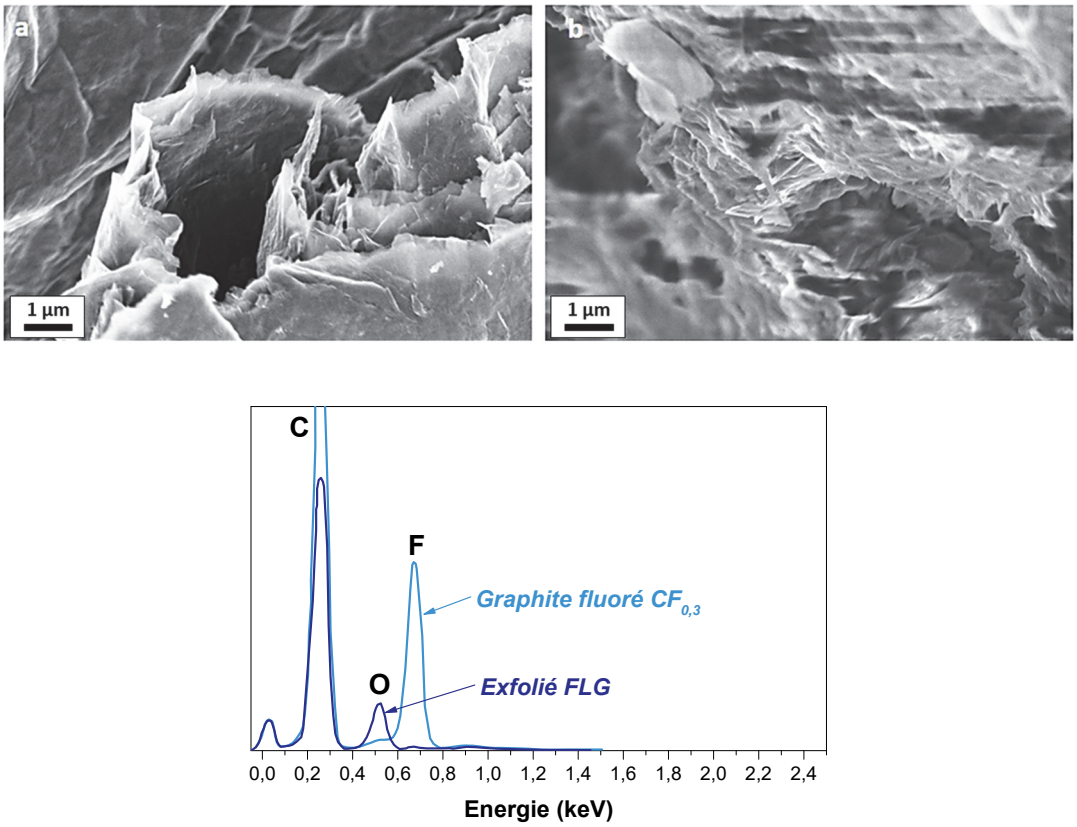


Figure 64 – Clichés MEB de l'échantillon exfolié FLG, avec analyses EDX et comparaison entre le précurseur fluoré et le matériau exfolié

L'incorporation d'oxygène mise en évidence par EDX peut se produire lors des étapes d'oxydation de l'eau intercalée, formant potentiellement des radicaux très réactifs, ou de l'oxydation électrochimique en raison des potentiels élevés auxquels se trouve l'électrode de travail [20]. Il n'est pas exclu que des liaisons pendantes formées lors de la réduction ne réagissent avec les gaz de l'électrolyse de l'eau, mais aussi avec l'oxygène de l'air.

La microscopie électronique à transmission (MET) réalisée sur l'échantillon FLG démontre des particules de graphène possédant très peu de feuillets. En effet, la présence de

plissures, de replis, typique de feuillets isolés, relativement flexibles et interagissant avec le substrat, sont autant d'indices de cet état isolé. Le faible contraste de certaines zones, visible sur la **Figure 65**, mettent en évidence l'isolation de couches fines de graphène. La dimension latérale de ces feuillets peut être appréciée à des valeurs comprises entre 500 nm et 1 µm. La méthode préparation des grilles de MET (dispersion de faible concentration dans le solvant organique puis drop casting sur la grille) empêche le restacking des feuillets.

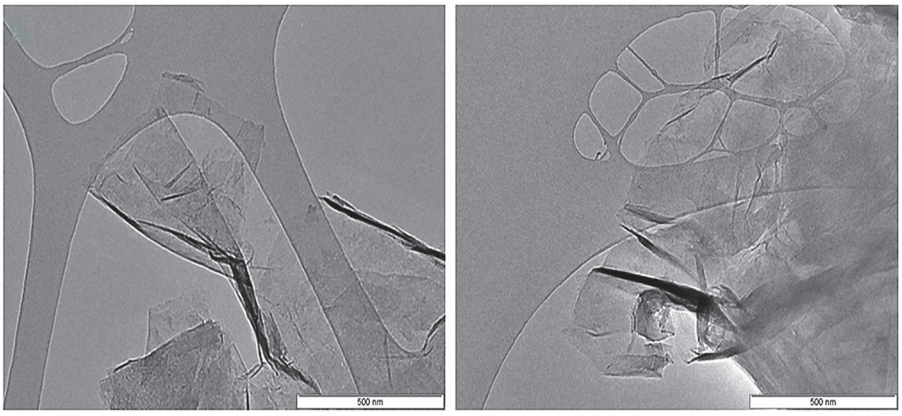


Figure 65 – Clichés MET de l'échantillon FLG après sonification dans le DMF

3.3. Conclusion sur le matériau graphénique obtenu par voie électrochimique pulsée

L'exfoliation électrochimique mise en place pour la synthèse de graphène fluoré à partir de graphite fluoré s'avère concluante, permettant d'obtenir des matériaux graphéniques en quantité significative (dizaine de milligrammes par lot). Les techniques de caractérisation employées, comme la spectroscopie Raman, suggèrent la présence d'un matériau possédant peu de feuillets, mais néanmoins caractérisé par un désordre certain. Le caractère multifeuillets est confirmé par MET.

Ces défauts ont été soulignés par les méthodes, notamment spectroscopiques, utilisées. La fonctionnalisation résiduelle mise en évidence par analyse EDX demeure faible grâce aux phases de réduction réalisées en alternance. Les atomes de fluor encore présents à la surface s'avèrent intéressants pour moduler légèrement les propriétés physico-chimiques in fine, et envisager une application, notamment dans le stockage de l'énergie. Les défauts structuraux ont été confirmés par diffraction des rayons X, avec des raies relativement larges, mais aussi par spectroscopie Raman avec la présence des bandes D et D'.

La récupération du matériau reste néanmoins relativement compliquée, avec une réorganisation partielle de l'échantillon lors du retour un état pulvérulent. La microscopie électronique souligne des domaines exfoliés, avec un développement de l'espace interfeuillet et une structure aérée, voire bien isolée lors de dépôt ultrafin pour la MET.

L'efficience de l'exfoliation de graphite fluoré par voie électrochimique pulsée est donc importante, puisqu'elle mène à la synthèse de graphène fluoré réduit, possédant peu de feuillets, en quantité potentiellement importante. La fluoration est une étape importante, qu'il faut néanmoins contrôler afin de partir d'un composé modèle, en termes d'interactions possibles avec l'électrolyte mais aussi la tension appliquée. Les phases de réduction aboutissement sur une défluoration quasi-totale, mais il pourrait être important de travailler sur ces conditions pour arriver à des particules davantage fonctionnalisées, avec en outre un contrôle de cet aspect. La teneur en fonctions oxygénées s'avère faible après exfoliation, constituant un autre avantage de la méthode proposée contrairement à l'utilisation de graphite pur. L'exfoliation électrochimique pulsée permet l'obtention de graphène multifeuillets, avec peu de fluor et d'oxygène, sans avoir recours à une étape supplémentaire de réduction chimique. En outre, cette méthode peut constituer l'étape préliminaire de procédé plus complexe, comme l'élaboration de nanocomposites.

4. Première évaluation du comportement électrochimique des matériaux dans un composite HDL/Graphène

Afin de valoriser le matériau obtenu, il a été envisagé, en étroite collaboration avec la thématique « Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) » de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, d'élaborer des composites à base de graphène et d'HDL, pour une utilisation ultérieure en supercondensateurs pseudo-capacitifs.

Depuis de nombreuses années, les composites occupent une place prépondérante parmi les voies d'obtention de matériaux performants, en regard de leur caractère multifonctionnel induit par la présence des différents constituants. Récemment, plusieurs groupes de recherche se sont focalisés sur l'utilisation de matériaux lamellaires prisés, comme le graphène ou encore les hydroxydes doubles lamellaires HDL [21]. L'efficacité de ces composites est régie par l'organisation et la nanostructuration de ses composants, qui restent des paramètres à contrôler pour obtenir les meilleures performances en vue d'une application cible, comme le stockage de l'énergie par exemple.

Notre objectif ici était de développer une nouvelle approche de synthèse de composites HDL@Graphène, en mélange intime à l'échelle nanométrique par une méthode électrochimique, l'électrophorèse. Deux stratégies de préparation originales des matériaux constituants sous forme exfoliés sont combinées, à savoir l'exfoliation électrochimique de graphite fluoré pour l'obtention de graphène et la délamination des plaquettes d'HDL obtenues par co-précipitation. Une démarche graduelle de synthèse des composites a été mise

en place, pour optimiser chacun des deux précurseurs, et permettre ainsi de se placer dans des conditions les plus favorables possibles pour réaliser le composite.

4.1. Présentation générale des hydroxydes doubles lamellaires

Il existe une grande variété de structures inorganiques avec un caractère bidimensionnel, dont font partie les hydroxydes doubles lamellaires ; ces derniers présentent comme principal avantage de permettre une modulation importante de la structure et de la composition des feuillets, ainsi que de l'espace interlamellaire, tout en possédant une structure ouverte permettant des réactions d'intercalation.

Les hydroxydes doubles lamellaires (**Figure 66**) résultent de la substitution d'une partie des cations divalents d'une structure brucite par des cations trivalents, conférant alors des charges positives globales aux feuillets. L'électro-neutralité du composé est alors assurée par l'intercalation d'espèces anioniques dans le domaine interfoliaire, solvatées par des molécules d'eau. La formule générale peut s'écrire : $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2^{x+}]A^{n-}_{x/n} \bullet m(H_2O)$, où M^{2+} et M^{3+} représentent les cations métalliques et A^{n-} l'anion se situant dans l'espèce interlamellaire. Ainsi, la fraction molaire de cation trivalent dans le feuillet, $x_{feuillet} = n(M^{3+})/[n(M^{2+})+n(M^{3+})]$, détermine la densité de charges du feuillet, et par conséquent, la quantité de sites interfoliaires pouvant être occupés par des anions.

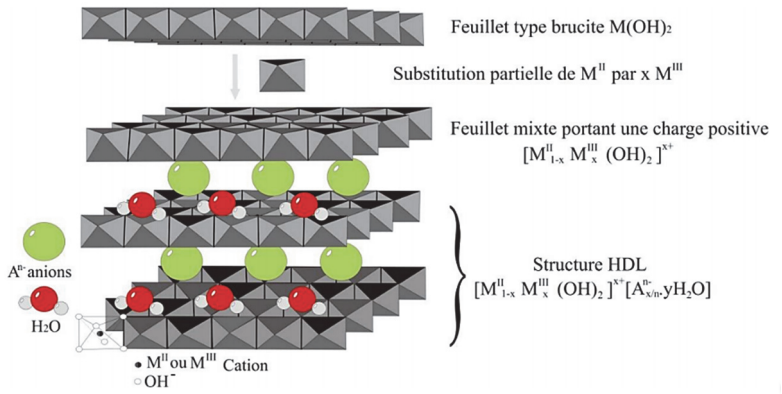


Figure 66 - Représentation de la structure d'un hydroxyde double lamellaire

De nombreuses études ont montré qu'il était possible de synthétiser un large panel de composés de type HDL, en combinant des cations métalliques divalents (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, …) avec des cations métalliques trivalents (Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Co^{3+}, Mn^{3+}, …), sans oublier les nombreuses variétés d'espèces anioniques pouvant être présentes dans la structure organique ou inorganique [22]. Le domaine interfoliaire comprend les anions compensateurs de la charge du feuillet, ainsi que des molécules d'eau. La cohésion de cet espace est assurée par une combinaison complexe de liaisons hydrogènes entre les anions, les molécules d'eau,

et les groupements hydroxyles du feuillet. Il n'y a globalement aucune limite quant à la nature des anions pouvant être intercalés. Ainsi, de simples anions inorganiques/organiques aux ligands macrocycliques en passant par les polymères peuvent s'insérer entre les feuillets. Par conséquent, la distance interfoliaire peut varier de quelques angstroms à plus de 50 Å.

4.2. Méthode et protocole de synthèse utilisés pour la phase HDL

De nombreuses méthodes de synthèse des phases HDL ont été décrites dans la littérature, permettant d'exalter une caractéristique bien spécifique, comme par exemple la taille des cristallites (allant de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, la surface spécifique développée, la cristallinité, … [22]. Ainsi, la préparation de HDL peut être réalisée par co-précipitation (à pH constant), la méthode urée, par des voies sol-gel, ou encore par une voie électrochimique [23].

D'une manière générale, la co-précipitation reste la méthode de synthèse la plus usitée, de par sa simplicité de mise-en-œuvre notamment. Cette préparation de phases HDL allie efficacité et polyvalence, puisqu'elle permet d'obtenir un large panel de cations dans les feuillets, mais aussi d'anions dans l'espace interfoliaire. Elle consiste à ajouter, à débit constant, une solution aqueuse contenant les deux sels métalliques, source des cations divalents et trivalents, en proportions souhaitées, dans un milieu réactionnel constitué d'eau pure. Une solution aqueuse basique, typiquement d'hydroxyde de sodium NaOH, est ajoutée au mélange afin de maintenir le pH constant, jouant le rôle d'agent précipitant des cations divalents et trivalents pour un pH optimal déterminé (variable selon les précurseurs utilisés). Généralement, un ajout relativement lent des réactifs est garant d'une meilleure organisation des particules d'hydroxydes doubles lamellaires formées.

Une des potentielles applications par les matériaux synthétisés dans cette étude étant le stockage de l'énergie et plus particulièrement leurs utilisations en tant que matière active de supercondensateurs, le choix de l'HDL précurseur a préalablement été réalisé dans cette optique, par la sélection de cations électroactifs comme peuvent l'être le cobalt (Co) ou le nickel (Ni). Le choix des cations divalent et trivalent constitutifs de la phase HDL s'est donc porté sur le Cobalt (Co) et l'Aluminium (Al) en rapport molaire de 2/1, avec des ions nitrates comme anions présents dans l'espace interlamellaire [24].

Le protocole mis en œuvre est le suivant : 100 ml d'une solution contenant les deux sels de nitrates métalliques dans le rapport molaire souhaité, de concentration 0,2 M ont été préparés, de la manière suivante : 3,87 g de $Co(NO_3)_2.6H_2O$ et 2,51 g de $Al(NO_3)_3.9H_2O$ sont dissous dans de l'eau pure (solution rose). Parallèlement, une solution basique est également préparée, par dissolution de 1,60 g de NaOH dans 100 ml d'eau pure (0,4 M). Toute la réaction

se déroule sous atmosphère inerte, via un flux d'azote N_2, évitant toute carbonatation de l'HDL durant sa formation. Le pH cible pour cette synthèse est de 9-9,5 tel que rapporté classiquement [25]. Après avoir préalablement ajouté quelques gouttes de la solution basique de NaOH dans le réacteur contenant 200 mL d'eau maintenue sous l'agitation magnétique, le pH est mesuré et stabilisé à la valeur de consigne (pH 9-9,5) grâce à une électrode de pH qui plonge dans le réacteur. La solution de sels métalliques est alors ajoutée lentement dans le réacteur par le biais d'une pompe péristaltique (0,25 mL/min), et la solution de NaOH, quant à elle, est également ajoutée par intermittence dans le milieu réactionnel afin de réguler le pH à 9. Un schéma descriptif de l'appareillage est représenté ci-dessous (**Figure 67**).

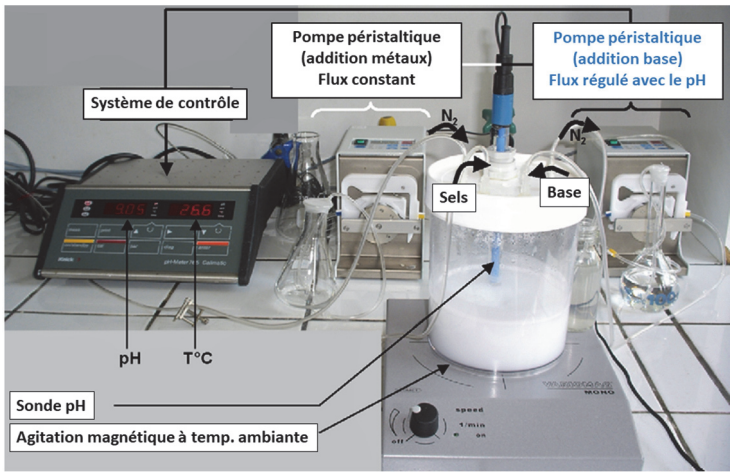


Figure 67 - Montage expérimental réalisé pour la synthèse de phase HDL par co-précipitation

Après 2h de murissement sous atmosphère inerte, la suspension d'HDL obtenue a ensuite été centrifugée (4000 tr/min pendant 30 min) et lavée trois fois à l'eau pure.

L'étude et la compréhension de la délamination de la phase HDL synthétisée en milieu organique ont été une part importante de cette étude, puisque cette méthode de préparation des échantillons est peu utilisée au sein du laboratoire et la littérature est assez peu détaillée sur le sujet. Pour réaliser la délamination de la phase HDL, nous avons adopté une démarche analogue à celle de Sasaki et al. [26] qui ont décrit la délamination des phases HDL dans le formamide. Dans ce travail, nous avons testé plusieurs solvants, le formamide [27], le diméthylformamide (DMF) [28], l'éthanol et l'eau. A titre de comparaison avec l'autre constituant du futur composite à savoir le graphène, les solvants aprotiques sont généralement considérés comme des milieux efficients pour permettre l'exfoliation du graphite en graphène [29].

Les suspensions ont été réalisées par dispersion de la poudre d'HDL dans un solvant organique. Le mélange est ensuite mis sous agitation magnétique pendant 48h, au cours desquelles on observe une opacification de la solution. Une étape finale de centrifugation (6000

tr/min pendant 30 min) a été effectuée dans le but de conserver uniquement les particules de plus petites tailles, délaminées en suspension et de retirer les particules ayant sédimentées après l'arrêt de la centrifugation (particules peu ou pas délaminées).

4.3. Développement d'une méthode d'élaboration de composites HDL@Graphène par dépôt électrophorétique

Le principe de dépôt par électrophorèse (EPD) est basé sur la migration de particules chargées, en suspension dans un solvant. Cette migration est induite par la génération d'un champ électrique entre deux électrodes. Les particules chargées en suspension vont alors migrer sur l'électrode de charge opposée. Pour chaque dépôt réalisé, la distance entre les deux électrodes a constamment été définie à 1,0 ± 0,1 cm. Cette technique de récupération des nanoparticules de graphène en milieu organique est pertinente car la réduction partielle des liaisons C-F lors de l'exfoliation électrochimique engendre la présence rémanente de certains atomes de F de surface. Le graphène totalement pur étant neutre électriquement, les liaisons -CF vont induire un comportement analogue à une particule chargée négativement naturellement, en raison de densités électroniques en surface plus élevés liées à la présence d'atomes de fluor, permettant ainsi une migration des particules vers l'électrode positive. La présence du fluor permet de palier à l'utilisation de sels métalliques classiquement utilisés dans la littérature pour charger la surface et ainsi faciliter la migration du graphène.

Dans une démarche incrémentale, les premiers essais ont servi à optimiser, et surtout identifier le substrat idéal pour le dépôt électrophorétique. En effet, il est nécessaire d'avoir un matériau chimiquement inerte avec les solvants organiques, mais aussi aux potentiels appliqués pour le dépôt. Après avoir tenté des expériences avec l'oxyde d'Indium-Etain (ITO) et le nickel, le choix s'est porté sur de l'acier inox 316L, seul à démontrer une tolérance à l'application d'une tension élevée dans le formamide.

Pour réaliser ce composite, une alternance de dépôts Graphène/HDL ou Graphène/HDL/Graphène a été réalisée sur une électrode d'inox.

La première étape de dépôt de graphène permet de développer la surface de l'électrode, en créant une légère rugosité qui sera mise à profit pour le dépôt ultérieur des particules d'HDL. Il faut savoir qu'un léger ponçage a été réalisé sur l'électrode (avec un papier de 600 à l'eau), afin de faciliter l'accroche des matériaux. De plus, le graphène même multifeuillet étant un très bon conducteur électronique, la tension appliquée pour l'EPD ne sera pas modifiée par la présence d'un dépôt initial. Les premiers essais ont permis de se rendre compte que les particules en suspension n'étaient pas assez nombreuses, mais aussi

trop peu mobiles, du fait de la faible fonctionnalisation. Des optimisations ont donc été réalisées :

- Initialement destiné à l'exfoliation d'une seule électrode, le volume défini d'électrolyte comportant des particules en suspension, a été ré-utilisé pour l'électrode d'une seconde électrode de graphite fluoré, afin de surconcentrer le milieu. Après rincage, les particules ont été dispersées dans un solvant organique (NMP), et ont subi un traitement de sonification/centrifugation afin d'augmenter le rendement de particules « légères », i.e. les plus exfoliées.
- Pour palier à cette réduction trop importante, interférant avec la mobilité des particules, le protocole d'exfoliation a été modifié : les tensions sont restées similaires (± 10V) mais le temps des phases est fixé à 5 secondes au lieu de 10 initialement seulement pour les phases de réduction.

Par la suite, cette suspension de graphène/NMP a donc été utilisée pour réaliser l'EPD, avec une tension appliquée de 60 V pendant 10 minutes, suivie d'un lavage à l'éthanol pour retirer le surplus de particules n'ayant pas réagi avec la surface, mais aussi pour éliminer les traces de solvant.

Une fois la couche de graphène obtenue sur l'inox, un deuxième dépôt a été réalisé, mais cette fois-ci à partir d'une suspension de CoAl-NO_3/formamide. Pour se faire, il a fallu inverser les pôles des électrodes, étant donné que les particules de graphène fluoré ont migré vers l'électrode positive, et que les particules d'HDL délaminées vont migrer vers l'électrode négative en raison de leur charge positive. En effet, après délamination les feuillets cationiques sont récupérés, alors que les espèces anioniques compensatrices de charge dans l'HDL sont partiellement solubilisées dans le solvant. Une fois les électrodes plongées en milieu formamide, une tension appliquée de 7,5V pendant 120 secondes a permis de réaliser le dépôt d'HDL, suivi d'une étape de rinçage à l'éthanol [30]. Pour ce matériau, la migration est relativement rapide puisque les feuillets cationiques, espèces chargées positivement, sont majoritaires dans la suspension devant les anions qui étaient intercalés entre ces derniers à l'état compact (non délaminé). L'électrode n'a pas été totalement immergée dans le solvant (une partie du graphène déposé initialement est hors solvant), permettant ainsi d'avoir un élément de comparaison pour les analyses ultérieures. Une différence d'aspect entre des deux zones carbonées a été révélée, concernant la brillance des deux parties de l'électrode, l'HDL ayant rendu mat la surface noire et plutôt brillante initialement de la couche de graphène.

Après un séchage à l'air de 16 heures, un troisième dépôt de graphène par EPD a été réalisé dans certains cas, pour rajouter une couche conductrice en surface, et visualiser les

effets sur la morphologie du composite. Partant de la même suspension de graphène/NMP, néanmoins moins concentrée du fait de la consommation lors du premier dépôt, les conditions appliquées au premier dépôt ont été transposées et répétées. Après l'étape de rinçage à l'éthanol, l'électrode a été séchée à l'air libre pendant 1 nuit, puis analysée par MEB.

La **Figure 68** représente l'évolution de la morphologie de surface du dépôt en fonction des étapes de formation du composite. A grossissement équivalent, il apparait nettement que la morphologie de surface varie, passant d'un état quasiment lisse avec le graphène, à un état plus rugueux et déstructuré suite au dépôt d'HDL, pour retrouver une surface un peu plus lisse avec le dépôt final de graphène. La nature plus rigide ainsi que la taille sûrement plus importante des particules d'HDL viennent développer la surface accessible, ce qui s'avère prometteur pour les perspectives de l'étude. Il est donc possible de conclure que l'interaction entre les deux espèces n'est pas négligeable, et qu'elle permet d'obtenir un mélange relativement intime puisque le graphène, lors du dernier dépôt, vient combler cette rugosité induite par le dépôt d'HDL, pour rendre la surface plus uniforme et homogène.

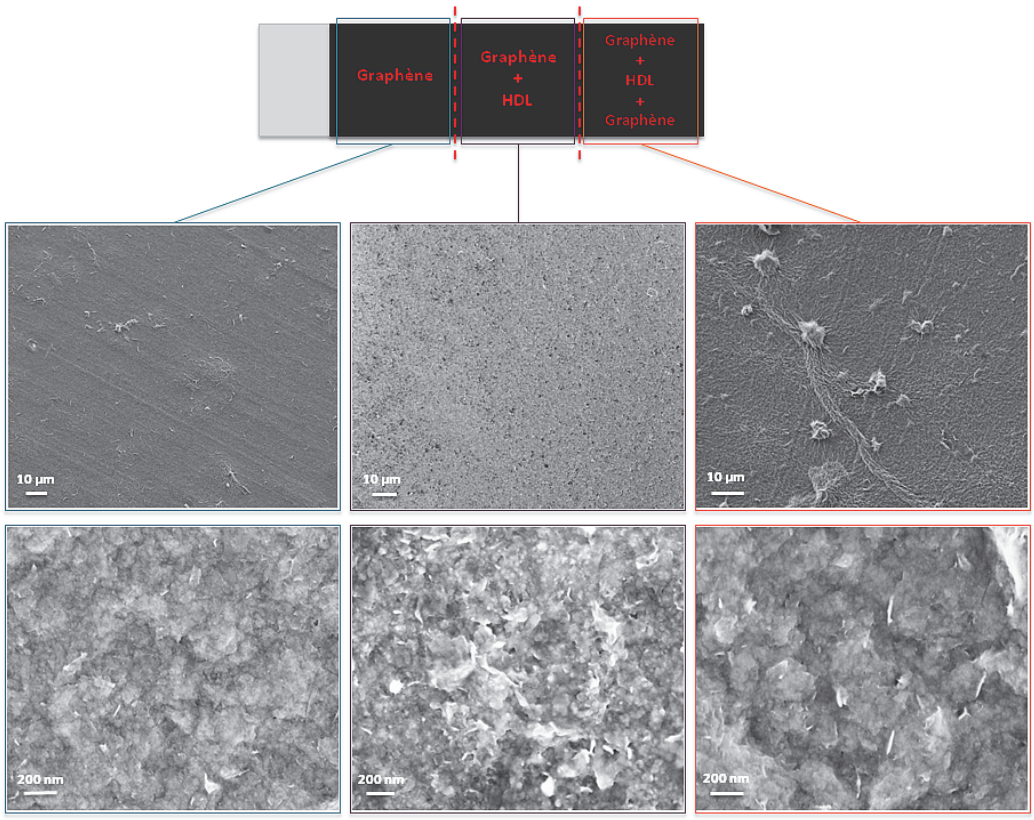


Figure 68 - Clichés MEB réalisés sur les différentes zones du composite synthétisé par EPD : graphène seul, HDL@graphène et graphène@HDL@graphène, pour différents grossissements

La **Figure 69** reprend les résultats des analyses structurales du composite, par DRX et spectroscopie Raman, montrant bien la présence des deux constituants, HDL et graphène, au sein du composite.

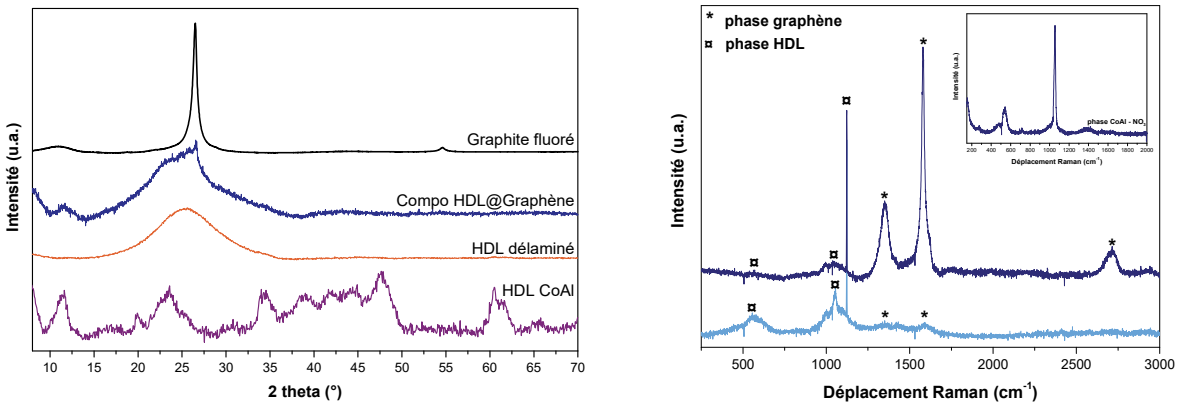


Figure 69 – Diffractogrammes X et spectres Raman (514 nm) du composite HDL@Graphène et de ses différents constituants

4.4. Premiers tests électrochimiques du composite

Afin de déterminer le comportement électrochimique du composite ainsi préparé, des voltammétries cycliques ont été enregistrés, permettant ainsi de mettre en évidence les contributions des deux matériaux en présence, qu'elles soient capacitives pour le graphène, ou faradiques pour l'HDL.

Pour se faire, un montage à 3 électrodes a été réalisé, composé d'une électrode de référence au calomel (ECS), une contre électrode en platine et le composite, ou l'HDL seul, comme électrode de travail. Les mesures de voltammétrie cyclique ont été réalisées en milieu basique [31, 32], dans une solution aqueuse de KOH 1M. Pour chaque analyse, les surfaces immergées dans l'électrolyte ont été sensiblement les mêmes, afin que les résultats puissent être révélateurs des phénomènes électrochimiques qui se produisent. La vitesse de balayage en potentiel est fixée à 10 mV/s.

La **Figure 70** représente les voltammétries cycliques comparatives entre le composite graphène@HDL@graphène, l'HDL seul (tous les deux déposés dans les mêmes conditions d'électrophorèse) et le collecteur en inox seul. Tout d'abord, la réponse du collecteur en inox seul, demeure très faible, ce qui implique que la capacité développée par le système sera uniquement liée au matériau actif déposé sur l'électrode métallique. Ensuite, en se focalisant uniquement sur le comportement de la phase HDL seule déposée par EPD, on constate qu'aucun pic caractéristique de réactions d'oxydation et/ou de réduction n'est mesuré, même si la phase de réduction laisse transparaître un phénomène aux alentours de +0,3 V/ECS. En

revanche, lors de la phase d'oxydation, c'est-à-dire du balayage vers les potentiels positifs, une augmentation quasi linéaire du courant mesuré sans apparition d'un pic d'oxydation bien défini est enregistrée, qui pourrait s'apparenter à un continuum de phases d'oxydation, de plusieurs types de sites électrochimiquement actifs, comme pour des hydroxydes simples ou des hydroxydes doubles.

Concernant le composite synthétisé, le comportement électrochimique observé diffère, montrant de réelles potentialités. En effet, il apparait tout d'abord que l'enveloppe capacitive du système est sensiblement plus importante, induite par la présence du graphène qui renforce les phénomènes purement capacitifs de surface et permet d'adjoindre un caractère plus conducteur au composite. De plus, la présence nette de deux pics, que ce soit en phase d'oxydation ou de réduction, tous deux centrés vers 0,3V, témoignent de phénomènes d'oxydation et de réduction bien définis. La position de ces derniers et les aires intégrées révèlent des phénomènes réversibles, typiquement liés à la structuration du matériau sous forme de couche mince. En outre, l'écart entre les deux potentiels est seulement de 0,02 V ; l'épaisseur active étant faible, tous les sites électrochimiquement actifs peuvent être rapidement atteints par l'électrolyte, et les transferts d'électrons seront moins limités, de même que la diffusion des ions dans le matériau.

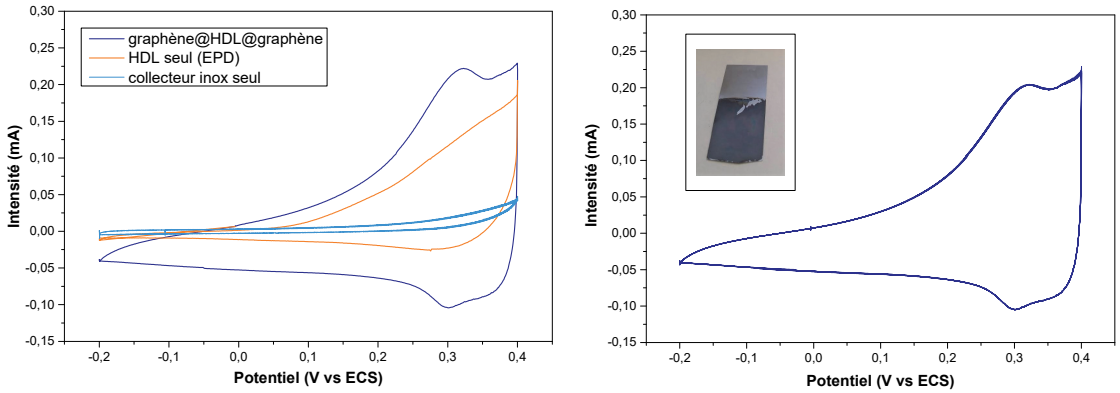


Figure 70 - Comparaison des voltammétries cycliques obtenues pour le composite, l'HDL seul et l'inox seul dans un électrolyte KOH 1M à 10 mV/s, et 10 premiers cycles parfaitement superposés du composite seul dans les mêmes conditions

La **Figure 70** représente les 10 premiers voltammogrammes réalisés pour le composite graphène@HDL@graphène dans KOH 1M. Malgré le faible nombre de cycles, il n'y a pas de variation de l'enveloppe capacitive, les phénomènes rédox se produisent avec la même intensité au fil des cycles, avec toujours cette bonne réversibilité. Ces résultats électrochimiques bien que préliminaires laissent entrevoir un gain significatif en termes de performances du composite qu'il conviendra d'optimiser dans une étude future.

5. Conclusion générale sur l'exfoliation électrochimique

L'exfoliation électrochimique s'est développée depuis quelques années, en vue de produire du graphène en grande quantité par voie liquide, même si la qualité du matériau in fine n'atteint pas celle d'un graphène obtenu par CVD ou croissance épitaxiale. Néanmoins, pour des applications ne nécessitant pas une conductivité électronique maximale par exemple, cette méthode s'avère relativement intéressante pour générer un nombre important de particules.

Pour la première fois à notre connaissance, l'utilisation du graphite fluoré comme électrode de travail et donc précurseur pour l'exfoliation par voie électrochimique offre un potentiel pour la synthèse de graphène fluoré, voire de graphène. L'intérêt ici de ce matériau réside dans la chimie de surface, plus contrôlée avec une diversité de fonctions plus contenue (CF voire CF_2) par l'étape de réduction combinée; l'affaiblissement des interactions entre les feuillets partiellement fonctionnalisés par le fluor permet la pénétration des espèces en solution pour induire les mécanismes d'exfoliation progressive, malgré le caractère hydrophobe de la matrice. Cette particularité du précurseur, de même que son caractère isolant ont forcé le développement d'une méthode pulsée, par alternance de tensions négatives, synonyme de phénomènes de réduction des liaisons C-F, et de tensions positives, pour l'exfoliation.

La première étape du procédé, après le choix de la matrice carbonée de départ, a concerné la fluoration de cette dernière, avec un temps conséquent consacré à l'optimisation de la stœchiométrie finale. Optant pour une fluoration en mode statique du graphite, le graphite flexible, mis sous forme de bandelettes directement employables en tant qu'électrode de travail pour l'exfoliation, a subi un panel de conditions de fluoration différentes, allant de 360 à 420 °C, pour des temps de fluoration d'une à plusieurs heures. Faisant l'hypothèse que la dégradation par hyperfluoration n'était que peu effective lors de la fluoration, la quantité de fluor greffée a été déterminée par prise de masse des échantillons. La quantité de fluor introduit, à savoir 800 mbar, est suffisante dans nos conditions pour que la réaction ne soit pas limitée par la diffusion du fluor dans la matrice carbonée. La gamme obtenue, allant de composés peu fonctionnalisés à des rapports F/C de l'ordre de 0,7, a été étudiée en termes de conductivité électronique, mais aussi d'hydrophobicité induite. Les analyses ont montré que le composé $CF_{0,3}$ se présentait comme un compromis satisfaisant, avec suffisamment de conductivité, une mouillabilité raisonnable, nécessaire au bon déroulement de l'exfoliation électrochimique en milieu aqueux, mais aussi assez de fluor pour affaiblir les interactions de van der Waals. S'en est suivi un travail sur l'optimisation de la répartition des atomes de fluor

dans une telle matrice, favorisant les temps longs pour obtenir une répartition homogène du fluor dans le volume.

Suite à cela, les premiers essais d'exfoliation basés sur des conditions standards appliquées, issues de la littérature, ont rapidement montré une limitation de l'expérience pour le graphite fluoré. En effet, à cause du caractère isolant amené par le fluor pourtant en faible quantité ($CF_{0,3}$), aucun courant n'est mesuré en réponse à l'application continue d'une tension positive, au sein d'une cellule électrochimique placée en milieu aqueux. Grâce à l'utilisation d'un montage à 3 électrodes, une tension négative nécessaire à l'initiation du processus a été mise en évidence. Une fois la réponse en courant obtenue, synonyme de caractère conducteur retrouvé, et donc d'induction possible des mécanismes d'électrolyse de l'eau par formation de gaz, l'exfoliation devient réalisable pour ce précurseur. Pour tirer un maximum de profit de cette réduction et pouvoir l'appliquer en profondeur, un dispositif a été développé au sein du laboratoire afin de, partant d'une alimentation délivrant une tension continue, pouvoir inverser le sens de polarisation des électrodes au cours du temps. Le bloc inverseur combiné à l'interface de pilotage a donc permis de réaliser des cycles d'alternances de tensions positive et négative, avec un départ du mécanisme d'exfoliation après la première phase de réduction. La phase de réduction génère localement un état de conduction propice à la co-intercalation des ions de l'électrolyte. Lorsque la tension est inversée, la valeur de celle-ci induit une oxydation (électrolyse) des molécules d'eau intercalées et la génération massive de gaz dans l'espace interfeuillet qui détachent les feuillets de graphène. Ce clivage est facilité par la présence de fluor qui affaiblit les interactions de van der Waals. Une fois les feuillets détachés, la séquence réduction/exfoliation peut concerner une zone plus en profondeur ; l'électrode massive sera consommée progressivement. L'augmentation de la surface spécifique accessible aux ions de l'électrolyte, la génération de molécules gazeuses à l'interface, génèrent rapidement une quantité importante de particules en suspension.

Après lavage et récupération des particules, cette méthode conduit à des matériaux graphéniques constitués de quelques couches de carbone, avec une fonctionnalisation résiduelle presque inexistante. La réduction, mise en évidence, est efficace, avec de plus une limitation de l'oxydation in fine, contrairement au graphite pur. Une étape de réduction chimique supplémentaire n'est pas nécessaire. La méthode pulsée développée pour cette étude, combinée à l'utilisation de graphite fluoré, engendre des quantités importantes dans une approche innovante et efficace. L'avantage de la méthode réside aussi dans le contrôle possible du taux de fluor final, en jouant sur les phases de réduction.

Un exemple possible d'utilisation directe des feuillets de graphène dans un processus plus complexe de formation de nanocomposites Graphène@HDL illustre l'intégrabilité de la

méthode d'exfoliation électrochimique, en tirant profit de ses spécificités, à savoir une efficience en milieux aqueux, la présence de fluor et donc de charges partielles conséquentes indispensables à un dépôt électrophorétique. Bien que peu développé, l'application de ces composites en supercondensateurs montre les synergies possibles avec l'alliance de propriétés capacitives (graphène) et rédox (HDL).

La preuve de concept de l'exfoliation électrochimique pulsée de graphite fluoré étant faite, le champ est ouvert à son optimisation et à l'intégration dans des procédés multi-étapes pour des applications variées, comme l'ajout de nanocharges carbonées au sein de matrices polymères pour l'augmentation de la tenue mécanique par exemple.

Références

[1] Su, C.Y., Lu, A.Y., Xu, Y.P. et al., *High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation.* Acs Nano, 2011. **5**(3): p. 2332-2339.

[2] Wang, H.G., Wei, C., Zhu, K. et al., *Preparation of graphene sheets by electrochemical exfoliation of graphite in confined space and their application in transparent conductive films.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2017.

[3] Chamssedine, F., Dubois, M., Guérin, K. et al., *Reactivity of carbon nanofibers with fluorine gas.* Chemistry of Materials, 2007. **19**(2): p. 161-172.

[4] Liu, J., Notarianni, M., Will, G. et al., *Electrochemically exfoliated graphene for electrode films: effect of graphene flake thickness on the sheet resistance and capacitive properties.* Langmuir, 2013. **29**(43): p. 13307-13314.

[5] Wang, X., Harris, H., Temkin, H. et al., *Determination of oscillator strength of C–F vibrations in fluorinated amorphous-carbon films by infrared spectroscopy.* Applied Physics Letters, 2001. **78**(20): p. 3079-3081.

[6] Ahmad, Y., Dubois, M., Guerin, K. et al., *NMR and NEXAFS Study of Various Graphite Fluorides.* Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(26): p. 13564-13572.

[7] Helmholtz, ann Phys, 1879. **29**: p. 337.

[8] Liu, J., Poh, C., Zhan, D. et al., *Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod.* Nano Energy, 2013. **2**(3): p. 377-386.

[9] Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R. et al., *Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts.* Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(16): p. 6083-6091.

[10] Ahmad, Y., Guérin, K., Dubois, M. et al., *Enhanced performances in primary lithium batteries of fluorinated carbon nanofibers through static fluorination.* Electrochimica Acta, 2013. **114**: p. 142-151.

[11] Dubois, M., Guérin, K., Zhang, W. et al., *Tuning the discharge potential of fluorinated carbon used as electrode in primary lithium battery.* Electrochimica Acta, 2012. **59**: p. 485-491.

[12] Giraudet, J., Delabarre, C., Guérin, K. et al., *Comparative performances for primary lithium batteries of some covalent and semi-covalent graphite fluorides.* Journal of power sources, 2006. **158**(2): p. 1365-1372.

[13] Sun, C., Feng, Y., Li, Y. et al., *Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries.* Nanoscale, 2014. **6**(5): p. 2634-2641.

[14] Berenguer, R., Marco-Lozar, J.P., Quijada, C. et al., *A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments.* Carbon, 2012. **50**(3): p. 1123-1134.

[15] Kim, H., Mattevi, C., Kim, H.J. et al., *Optoelectronic properties of graphene thin films deposited by a Langmuir-Blodgett assembly.* Nanoscale, 2013. **5**(24): p. 12365-12374.

[16] Ferrari, A.C., *Raman spectroscopy of graphene and graphite : disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects.* Solid State Communications, 2007. **143**(1–2): p. 47-57.

[17] Ferrari, A.C.,Robertson, J., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.* Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.

[18] Moon, I., Lee, J., Ruoff, R.S. et al., *Reduced graphene oxide by chemical graphitization.* Nature Communications, 2010. **1**: p. 73.

[19] Diez-Betriu, X., Alvarez-Garcia, S., Botas, C. et al., *Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films.* Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(41): p. 6905-6912.

[20] Batisse, N.,Raymundo-Piñero, E., *Pulsed electrochemical mass spectrometry for operando tracking of interfacial processes in small-time-constant electrochemical devices such as supercapacitors.* ACS applied materials & interfaces, 2017. **9**(47): p. 41224-41232.

[21] Zhao, M.-Q., Zhang, Q., Huang, J.-Q. et al., *Hierarchical Nanocomposites Derived from Nanocarbons and Layered Double Hydroxides - Properties, Synthesis, and Applications.* Adv. Funct. Mater., 2012. **22**: p. 675-694.

[22] Forano, C., Costantino, U., Prevot, V. et al., *Chapter 14.1 - Layered Double Hydroxides (LDH)*, in *Handbook of Clay Science, Second Edition*, F. Bergaya and G. Lagaly, Editors. 2013, Elsevier. p. 745-782.

[23] Kulkarni, S.B., Jagadale, A.D., Kumbhar, V.S. et al., *Potentiodynamic deposition of composition influenced Co1−xNix LDHs thin film electrode for redox supercapacitors.* International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(10): p. 4046-4053.

[24] Vialat, P., *Composition, structure et comportement électrochimique d'Hydroxydes Doubles Lamellaires au cobalt : vers des applications en tant que matériaux d'électrodes*. 2014.

[25] Taviot-Guého, C., Vialat, P., Leroux, F. et al., *Dynamic characterization of inter-and intralamellar domains of cobalt-based layered double hydroxides upon electrochemical oxidation.* Chemistry of Materials, 2016. **28**(21): p. 7793-7806.

[26] Liu, Z., Ma, R., Osada, M. et al., *Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co−Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies.* Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(14): p. 4872-4880.

[27] Ma, R., Liu, Z., Li, L. et al., *Exfoliating layered double hydroxides in formamide: a method to obtain positively charged nanosheets.* Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(39): p. 3809-3813.

[28] Gordijo, C.R., Constantino, V.R.L.,Silva, D.D., *Evidences for decarbonation and exfoliation of layered double hydroxide in N,N-dimethylformamide-ethanol solvent mixture.* Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(7): p. 1967-1976.

[29] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M. et al., *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite.* Nature Nanotechnology, 2008. **3**(9): p. 563-568.

[30] Matsuda, A., Sakamoto, H., Nor, M.A.B. et al., *Characterization and Film Properties of Electrophoretically Deposited Nanosheets of Anionic Titanate and Cationic MgAl-Layered Double Hydroxide.* Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(6): p. 1724-1730.

[31] Scavetta, E., Ballarin, B., Corticelli, C. et al., *An insight into the electrochemical behavior of Co/Al layered double hydroxide thin films prepared by electrodeposition.* Journal of Power Sources, 2012. **201**(0): p. 360-367.

[32] Scavetta, E., Ballarin, B., M.Gazzano et al., *Electrochemical behaviour of thin films of Co/Al layered double hydroxide prepared by electrodeposition.* Electrochimica Acta, 2009. **54**(3): p. 1027-1033.

Chapitre 4 : Exfoliation de graphite fluoré par voie laser femtoseconde

1 Introduction 183

2 Développement du dispositif expérimental laser 184

3 Exfoliation de graphite fluoré par laser sous atmosphère gazeuse 186

3.1 Essais préliminaires sur graphite – Intérêt du fluor 186
3.2 Rappels sur le précurseur fluoré utilisé 187
3.3 Irradiation laser à basse puissance 187
3.3.1 Hypothèse sur l'interaction laser/graphite fluoré 188
3.3.2 Mise en évidence du phénomène de réduction 188
3.3.3 Analyse de la surface après irradiation 191
3.4 Irradiation laser à moyenne puissance 194
3.4.1 Etude de l'ablation et proposition de mécanisme 194
3.5 Vers une orientation préférentielle du graphite fluoré ? 197
3.5.1 Essais d'exfoliation en position transversale 198
3.5.2 Analyse physico-chimique du matériau obtenu 200
3.5.2.1 Appréciation de la chimie de surface 200
3.5.2.2 Mise en avant de l'exfoliation 202
3.5.3 Etude du résultat de l'exfoliation sous différentes atmosphères gazeuses 206
3.6 Stratégie d'exfoliation de graphite hautement fluoré pulvérulent 209
3.6.1 Premiers essais et limites de l'expérience 209
3.6.2 Description et détournement d'une méthode de structuration assistée laser 211
3.6.3 Analyse du matériau obtenu par la méthode LIFT 214

4 Conclusion générale sur l'exfoliation par laser femtoseconde 216

5 Discussion et comparaison des méthodes d'exfoliation de graphite fluoré . 218

1 Introduction

L'objectif principal de ce travail est d'appréhender pour la première fois à notre connaissance, les différentes interactions possibles entre un graphite hautement fluoré, et une source laser femtoseconde, dont la longueur d'onde est dans le proche infrarouge. Portant sur l'interaction matériau carboné/laser, les études ont récemment montré l'obtention de graphène, mais aussi de nanoparticules de carbone par irradiation continue d'une cible de graphite (HOPG) en milieu aqueux [1]. Les différentes interactions possibles dans des conditions standards (pression atmosphérique, température ambiante et atmosphère air) ont aussi été investiguées, avec l'oxyde de graphène ou de graphite, promouvant à la fois la réduction, mais aussi le changement de la morphologie de surface [2, 3]. Néanmoins, l'exfoliation sous air de ce type de précurseur n'a jamais été mise en lumière par la communauté scientifique.

L'idée ici consiste à utiliser plusieurs types de graphites fluorés, de cristallinité initiale mais aussi de concentration finale en fluor différentes, comme précurseurs alternatifs au graphite pur, ou encore à la forme oxydée. Pour mettre en place cette étude, un temps important a été consacré au développement du système laser, couplé à une station de microfabrication. Le montage complet, incluant le développement et le montage du châssis de sécurité par l'équipe du laboratoire, a pris plusieurs mois, avant de pouvoir étudier l'influence du laser. S'en est suivie ensuite une période d'adaptation du dispositif.

Bon nombre de leviers sont accessibles avec cette installation, tant au niveau de la source laser que de la station, mais l'étude présentée ici sera davantage liée à la variation de la puissance, et particulièrement de l'énergie distribuée par élément de surface (fluence) en sortie d'objectif, venant irradier directement l'échantillon fluoré

Dans un premier temps, les échantillons fluorés ayant déjà été réalisés et le dispositif en place, la démarche a donc consisté à travailler sur le comportement du graphite hautement fluoré sous une irradiation à faible fluence. Ne connaissant pas la réactivité du précurseur vis-à-vis d'une telle excitation, il était nécessaire de commencer les expériences avec une faible densité d'énergie, et de monter progressivement pour entrevoir une quelconque réaction, notamment de surface. Des structures géométriquement caractéristiques ont été réalisées sur la surface de particules de carbone hautement fluorées, et le changement d'aspect et de

concentration en fluor a démontré la possibilité de réduire sélectivement des zones de l'échantillon, résultat très prometteur pour certaines applications.

Pour chaque partie de l'étude menée, la caractérisation physico-chimique du précurseur et des produits finaux a joué un rôle majeur dans l'appréciation et la compréhension des mécanismes induits lors des différentes irradiations. Malgré tout, les analyses n'ont pas pu être aussi développées que précédemment en raison du caractère novateur de cette approche et de sa mise au point, ce qui impose de mener de nombreux travaux supplémentaires, en complément de cette thèse.

2 Développement du dispositif expérimental laser

Le dispositif de microfabrication par laser femtoseconde a été acquis par le laboratoire au cours de la deuxième année de thèse, et constitue un axe de recherche nouveau de la thématique « Fluoration et matériaux fluorés ».

Celui-ci est composé de deux principaux ensembles, à savoir un laser à impulsions ultra brèves (250 fs) et une station de microfabrication permettant de conditionner et focaliser le faisceau laser, ainsi que de déplacer automatiquement l'échantillon à irradier.

Tout d'abord, le laser à disposition (modèle EKSPLA FF300), de longueur d'onde fixe de 1030 nm, permet de moduler assez finement les conditions d'irradiation. Notamment, ce laser génère des impulsions de 250 fs à une fréquence pouvant être modulée entre 1 Hz et 10 MHz, l'énergie maximale par impulsion étant de 1,6 µJ entre 1 Hz et 2 MHz, et décroissante entre 2 et 10 MHz pour ne pas excéder une puissance de 3,2 W. La **Figure 71c** présente ces paramètres.

Un avantage majeur de l'utilisation de laser à impulsions femtoseconde est la dynamique d'interaction avec un matériau solide qu'il engendre lorsque l'ablation est souhaitée : dans le cas de lasers continus ou à impulsions longues, des phénomènes de fusion de la matière interviennent dans les premiers temps d'ablation, et des transferts thermiques à longues distances du spot laser sont engendrés. A l'inverse, dans le cas d'impulsions ultrabrèves, la matière est expulsée directement à l'état de plasma. La **Figure 71a** illustre la différence importante de qualité d'ablation obtenue suivant la durée des impulsions.

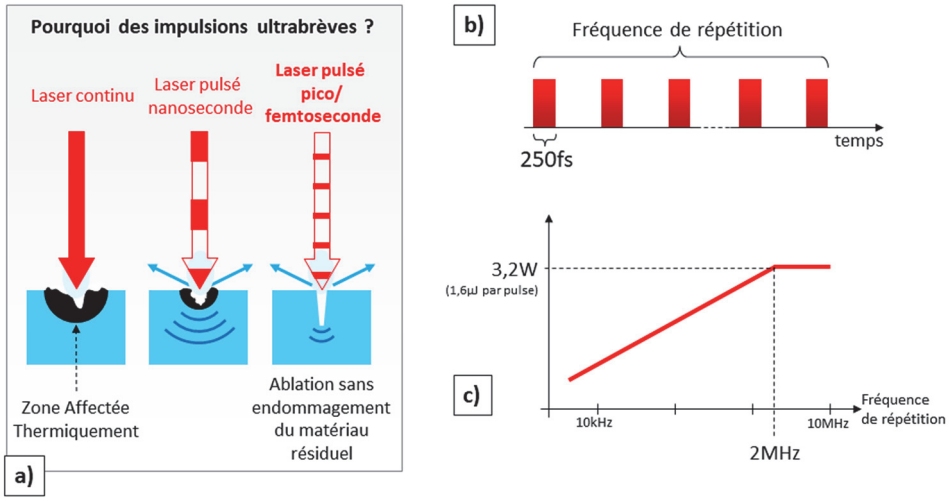


Figure 71 – a) Comparaison des dynamiques d'ablation en fonction du type d'impulsions délivrées par la source laser, b) schématisation de la fréquence en fonction des pulses de 250 fs, plus ou moins espacés et c) évolution de la puissance délivrée en fonction de la fréquence de répétition

Il est à noter que la distribution en énergie du faisceau laser de ce dispositif est gaussienne (**Figure 72**). Ceci engendre que le contrôle de la puissance du laser permet de réaliser des structures avec des paramètres géométriques plus fins que la taille du spot théorique en jouant sur les limites d'initiation de l'ablation (ou autres mécanismes) en énergie. L'énergie (ou la puissance) du faisceau laser est contrôlée d'une part par les paramètres fixés au laser (fréquence, énergie par pulse) mais aussi par la station de fabrication via un atténuateur, filtrant une partie de la puissance délivrée par le laser.

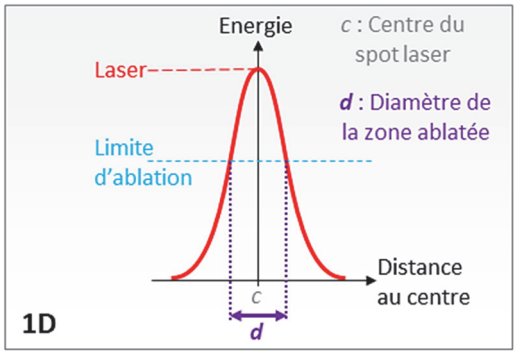


Figure 72 – Profil de distribution gaussienne en énergie du faisceau laser

Pour la suite, n'ayant pas caractérisé expérimentalement la distribution gaussienne réelle, l'hypothèse est faite que l'énergie est distribuée uniformément pour la taille de spot considérée.

La station de microfabrication (NEWPORT µFab) représente quant à elle l'ensemble des éléments optiques (miroirs, polariseur, atténuateur, lentilles,…) permettant de

conditionner le faisceau, de le focaliser via des objectifs de microscope de nombre d'ouverture variable (modulation de la taille de spot laser de 14 nm à 1 µm de diamètre) afin d'atteindre l'échantillon. Cet échantillon est quant à lui fixé sur un ensemble de platines de déplacement haute résolution (reproductibilité des déplacements de 10 nm), induisant un contrôle de sa position par rapport au point de focalisation du faisceau laser dans les trois directions de l'espace (X,Y,Z). La station permet la réalisation automatique de motifs définis par l'utilisateur via un logiciel (**Figure 73**). Une caméra en ligne permet de visualiser le processus en temps réel.

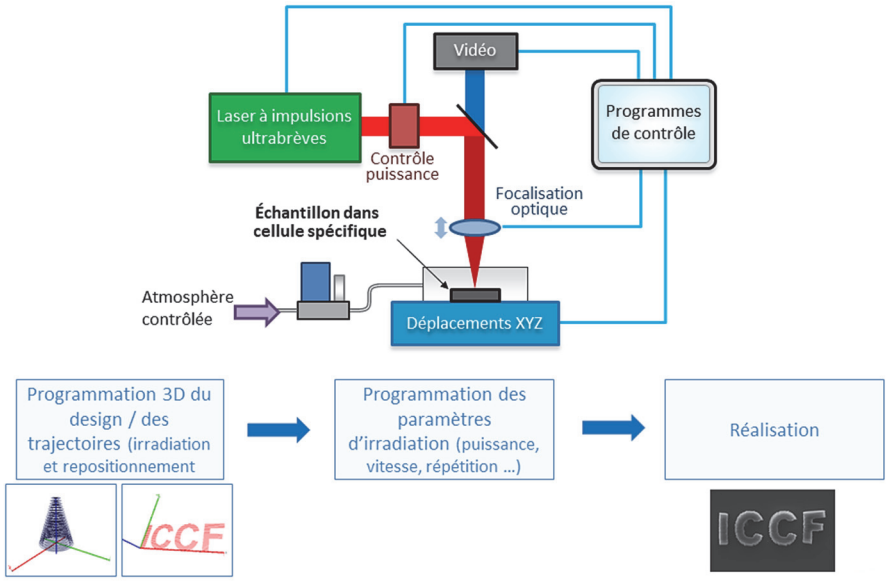


Figure 73 – Schéma du dispositif complet de microfabrication par laser femtoseconde

L'ensemble de ce dispositif est présenté en **Figure 73**. Afin de pouvoir moduler l'atmosphère d'interaction laser-matière, des cellules spécifiques ont été développées, et ont été utilisées par la suite au sein de ce travail de recherche.

3 Exfoliation de graphite fluoré par laser sous atmosphère gazeuse

3.1 Essais préliminaires sur graphite – Intérêt du fluor

Afin d'appréhender l'influence que pourrait avoir le fluor lors de l'interaction laser-matrice fluorée, il semblait important de mettre en évidence le comportement de graphite brut sous irradiation dans des conditions similaires.

Des essais préliminaires ont donc été réalisés sous air, pour un flocon d'HOPG brut, à différentes fluences mais aussi fréquences. Dans la plupart des cas, aucun changement n'est observé lors de l'irradiation du précurseur. Lorsque la fréquence augmente, la génération

d'une onde de choc se propageant au sein de la surface est mise en évidence visuellement. La dissipation instantanée de l'énergie absorbée par la surface sous forme d'onde de choc est visible sur de longues distances, puisque que pour une taille de spot théorique d'une dizaine de micromètres, la perturbation macroscopique s'opère sur plusieurs centaines de micromètres. Aucune dégradation de la surface n'est constatée ; l'onde de choc se propage jusqu'à atténuation totale.

Certaines questions se posent alors : si les mécanismes d'onde de choc potentiellement mis en jeu pour le graphite s'appliquent au graphite fluoré, quel est alors l'intérêt du fluor si aucune exfoliation ne se réalise ? L'absorption des photons incidents par le graphite après fluoration sera-t-elle différente, induisant des mécanismes de mise en vibration des feuillets par onde de choc, généré par des phénomènes d'absorption et dissipation de l'énergie, véhiculée par les photons de la source laser, voire thermiques ?

3.2 Rappels sur le précurseur fluoré utilisé

Pour l'étude de l'interaction laser – graphite fluoré, le précurseur choisi correspond à celui hautement fluoré, utilisé pour l'étude d'exfoliation par choc thermique. L'idée sous-jacente est d'obtenir in fine un matériau graphénique avec une concentration résiduelle en fluor. En effet, les mécanismes mis en jeu n'étant pas encore clairement appréciés, le fluor de départ peut à la fois jouer le rôle d'agent exfoliant, lors de phénomènes thermiques (décomposition et/ou réduction), mais aussi faciliter les mécanismes d'exfoliation par propagation en relâchant par sa présence les interactions de van der Waals entre les feuillets.

Pour cela, les premières expériences menées sur cet échantillon ont étés réalisées à basse fluence, i.e. une faible quantité d'énergie par unité de surface. L'objectif ici est d'appréhender une quelconque interaction laser/graphite fluoré, et d'entrevoir la possibilité d'exfoliation du précurseur, mais aussi de réduction contrôlée à la surface, comme on pourra le constater.

3.3 Irradiation laser à basse puissance

Les expériences ont étés réalisées sous air, sans précautions préalables par rapport à l'environnement dans lequel est placé le matériau. Le flocon de graphite HOPG hautement fluoré a été fixé sur un morceau de scotch double face par la surface non irradiée pour adhérer convenablement dans la cellule laser spécifique.

3.3.1 Hypothèse sur l'interaction laser/graphite fluoré

L'interaction laser femtoseconde/matériau n'a jamais été mise en évidence vis-à-vis de graphite fluoré, mais a fait l'objet d'études avec l'oxyde de graphène. En effet, Zhang et al. ont utilisé une telle source laser à la fois pour réduire les fonctions oxygénées en surface sous forme de produits CO/CO_2, mais aussi pour structurer des microcircuits conducteurs à géométrie complexe [3]. Le fait d'avoir une certaine non-réponse avec le graphite pur sous air a contrario d'un précurseur fonctionnalisé semble de bonne augure pour le graphite fluoré.

De plus, une récente étude menée par un groupe de recherche russe a abouti sur la réduction de films d'oxyde de graphène, accompagnée d'une certaine exfoliation grâce au développement de la surface du dépôt après irradiation. Des clichés MEB montrent l'évolution de la rugosité, avec des structures intéressantes de type roses des sables [4]. La génération d'espèces fluorées, produits de décomposition des feuillets de fluorographène, devrait induire des mécanismes similaires.

3.3.2 Mise en évidence du phénomène de réduction

Pour l'expérience, les paramètres repris dans la **Figure 74** ont été fixés, aussi bien pour la source laser que pour la réalisation de la structure via la station de microfabrication.

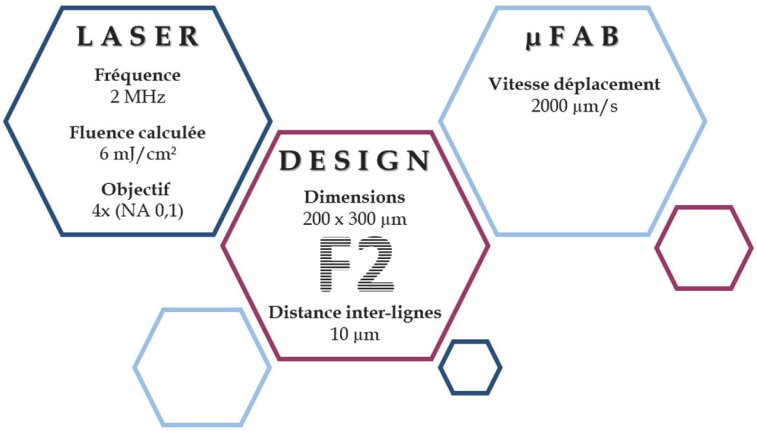


Figure 74 – Résumé des paramètres expérimentaux appliqués pour la réduction laser de graphite fluoré

Sont alors réalisés les mouvements linéaires des platines de déplacements de la station de microfabrication, accompagnés de la formation d'un flash/plasma au niveau de la zone irradiée en temps réel. Ce phénomène visuel, pouvant être attribué à la génération d'espèces fluorées sous forme plasmiques (ions $F^{\cdot}$ recombinés ou fluorocarbones volatils), semblerait synonyme de réduction, voire de décomposition à haute température dans un espace spatialement confiné par le faisceau laser (de l'ordre de la dizaine de μm^2). Sous le microscope

en champ clair de la station de microfabrication, les traces des lignes de la structure sontvisibles, avec une légère différence de contraste, mais la rugosité apparente semble tout de même conservée, avec une topologie de surface relativement similaire.

Comme en témoigne le cliché de microscopie optique réalisé sur l'échantillon structuré laser sur la **Figure 75**, l'irradiation conduit au noircissement de la surface, ce qui s'avère très intéressant puisque synonyme d'une perte du caractère isolant lié à la fluoration (bande interdite > 3eV) pour retrouver un caractère conducteur électronique. Cette appréciation a été confirmée par une mesure de la résistance intrinsèque du matériau avant et après irradiation femtoseconde, passant d'un caractère infiniment résistif (isolant) à une valeur de résistance de l'ordre de la dizaine de kilo-ohms, pour une distance entre les électrodes de mesure de l'ordre du cm.

Afin de caractériser la structure carbonée ainsi obtenue, la spectroscopie Raman s'est présentée comme une technique de choix. La **Figure 75** reprend le spectre caractéristique après irradiation : le spectre obtenu s'apparente typiquement à la réponse d'un carbone défectueux. En effet, les bandes D et D' présentes témoignent à la fois de la présence d'une fonctionnalisation résiduelle, mais aussi de défauts structuraux, dans le cas de cette étude induits par la fluoration mais aussi la réaction avec le laser. Partant d'un composé dont l'analyse conduit immédiatement à des phénomènes de fluorescence et de saturation du signal, cette technique offre des résultats convaincants, en complète adéquation avec les hypothèses de départ.

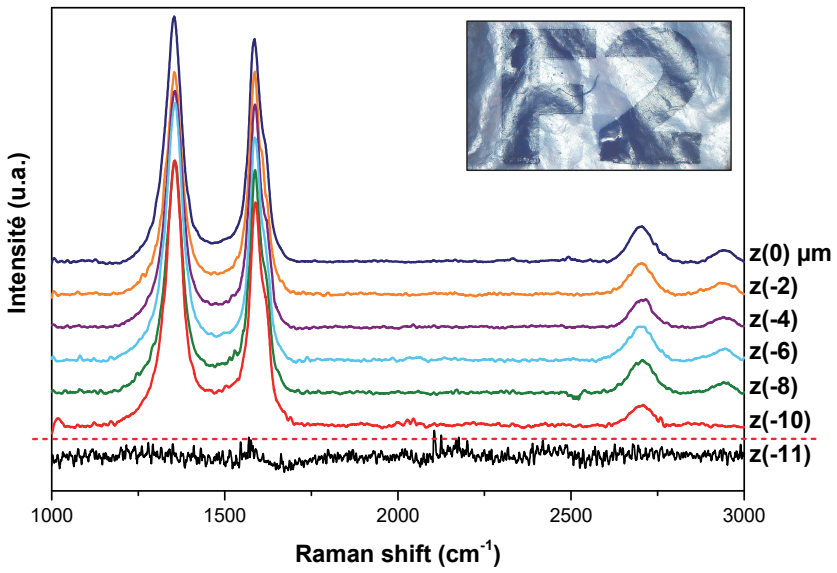


Figure 75 – Evolution de la réponse en spectroscopie Raman d'une zone irradiée en configuration confocale, avec une structure carbonée fonctionnalisée sur plusieurs microns de profondeur (les chiffres entre parenthèse se réfèrent à la profondeur de focalisation par rapport à la surface, µm)

Cette réduction se voulant surfacique, il a ensuite été décidé de tenter d'estimer la profondeur de pénétration du faisceau laser une fois focalisé. Pour cela, empiriquement, la taille du spot laser a été déterminée grâce à la loi d'Abbe, en considérant que la taille du spot est limitée par diffraction, définie comme :

$$d = \frac{\lambda}{NA \,.\, 1000} \,.\, M^2$$

avec d le diamètre du spot laser ;

λ la longueur d'onde du laser (1030 nm) ;

NA le nombre d'ouverture de l'objectif (0,1 pour le 4x) ;

M^2 le facteur de qualité du faisceau laser (1,3 ici).

Dans notre cas, le diamètre du spot pour un objectif 4x serait de 13,4 µm.

Expérimentalement, des analyses Raman en configuration confocale ont permis de travailler dans la profondeur, et de déterminer le seuil de réponse avant une saturation due à la couche hautement fluorée. Pour se faire, le spectre d'un point de l'échantillon a été acquis tous les 2 µm selon l'axe z, dans les mêmes conditions. L'enveloppe du spectre est superposable, avec une légère diminution du rapport signal/bruit pour les plus grandes profondeurs. Au-delà des 10 µm, le signal est complètement bruité, avec une allure semblable à celle démontrée par Nair lors de son étude sur l'évolution de la réponse Raman en fonction du taux de fluoration, pour une couche entièrement saturée en fluor [5]. Afin de valider cette

transition, un retour à la profondeur z(-10) a permis de retrouver une réponse similaire, ce qui confirme qu'aucune modification structurale de l'échantillon sous le faisceau ne s'est opérée pendant le long temps d'irradiation de l'analyse Raman.

Ce comportement s'impose comme un résultat des plus intéressants, puisqu'il démontre que le laser n'agit pas seulement sur la surface mais aussi dans une certaine épaisseur, i.e. un nombre de feuillets assez significatif. La corrélation entre la taille du spot déterminée empiriquement et celle induite par l'irradiation femtoseconde et vérifiée par spectroscopie Raman se montre correcte, et ouvre la voie à des structurations plus originales. En effet, le fait de pouvoir non pas travailler seulement sur un élément de surface mais sur un élément de volume défini laisse entrevoir la possibilité de venir générer des zones conductrices au sein d'un substrat complètement isolant.

3.3.3 Analyse de la surface après irradiation

La structure chimique de la surface irradiée ayant été analysée par spectroscopie Raman, l'étape suivante consistait donc à appréhender l'état de surface après le passage du laser et le changement de couleur macroscopique.

Plusieurs structures, réalisées par des mouvements linéaires de la station, ont été photographiées par microscopie électronique à balayage (**Figure 76**). La première observation se situe au niveau de l'apparition d'une rugosité de surface, aux plus faibles grossissements, au niveau des passages du laser. La surface ne semble pas creusée, mais davantage déstructurée. Cette modification de l'empilement compact peut s'apparenter à une exfoliation partielle des couches supérieures du précurseur, avec une expansion volumique confinée des feuillets. L'intervention de gaz fluorés, générés durant l'irradiation, agissant comme un véritable agent exfoliant peut alors être une piste probable dans le mécanisme de réduction.

En effet, si l'on rentre un peu plus dans le vif du sujet en calculant notamment l'énergie totale libérée avec ces paramètres laser, ce scénario de réduction puis consommation d'une quantité d'énergie supplémentaire pour des recombinaisons semble très probable. Tout d'abord, chaque photon émis par notre source possède une énergie de 1,2 eV, liée directement à l'inverse de la longueur d'onde (1030 nm). Avec une énergie de liaison C-F de l'ordre de 5 eV, cela implique une absorption de 4-5 photons incidents pour rompre cette liaison. L'absorption multi-photons pour une même liaison est statistiquement faible en termes de probabilité de réalisation, mais le flux important de photons durant un temps très court (250 fs) peut palier à cela.

Dans notre cas, pour une fréquence de 2 MHz à une vitesse de 2000 µm/s avec un spot de 13 µm de diamètre, chaque zone irradiée à l'instant t par le spot reçoit une énergie de 41,6 mJ. En assimilant le matériau irradié par un pulse par une sphère de rayon (taille du spot/2), de masse volumique 1,8 g/cm^3 pour le précurseur CF_1, on peut conclure que l'énergie nécessaire à la rupture des 10^{10} liaisons C-F présentes approximativement est largement atteinte, et qu'une part est donc accessible au système global pour d'éventuelles recombinaisons ou reconstructions. Dans le cas de zones totalement réduites, la propagation de l'onde de choc peut aussi dissiper cette énergie.

De plus, notamment pour une application dans le domaine du stockage de l'énergie en micropiles ou batteries à base de CF_x, cette accessibilité améliorée aux ions de l'électrolyte pourrait être très intéressante pour les performances électrochimiques, combinée à la miniaturisation par la réduction de motifs adaptés et précis.

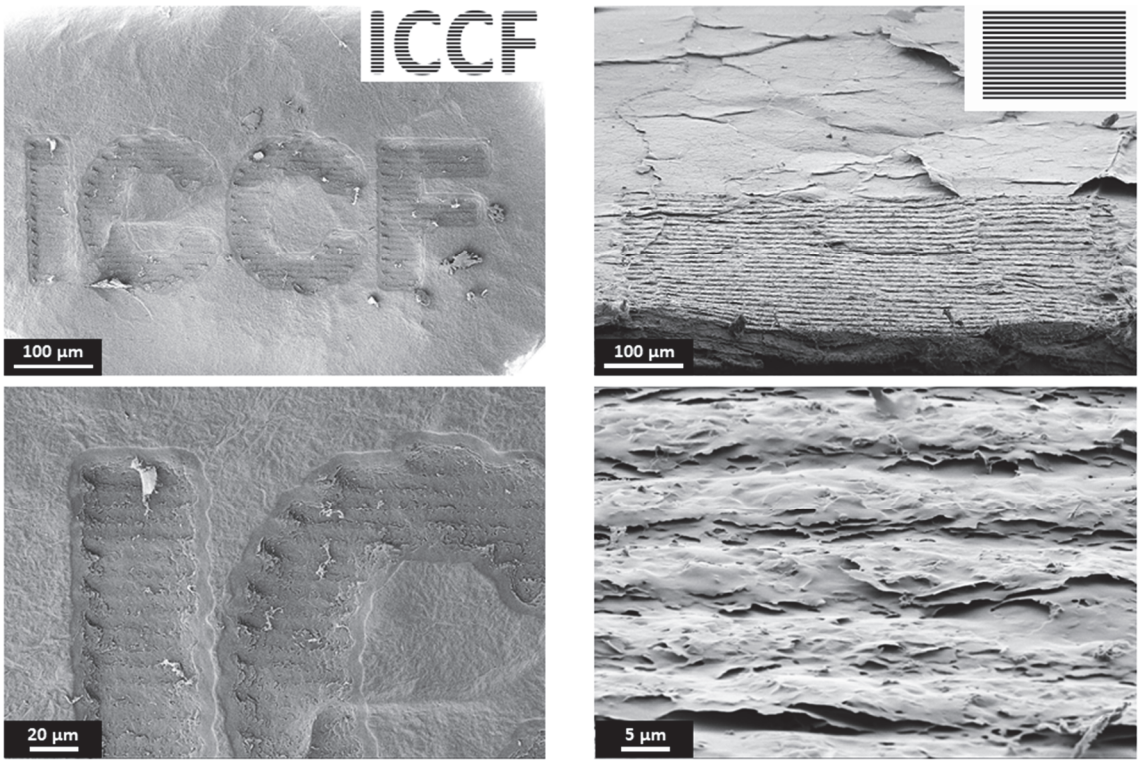


Figure 76 - Clichés MEB de deux structures différentes réalisées par réduction de graphite hautement fluoré à faible fluence

Les mesures EDX viennent confirmer la réduction des fonctions fluorées de surface, avec une diminution significative de la concentration en fluor, i.e. un rapport F/C très faible (**Figure 77**).

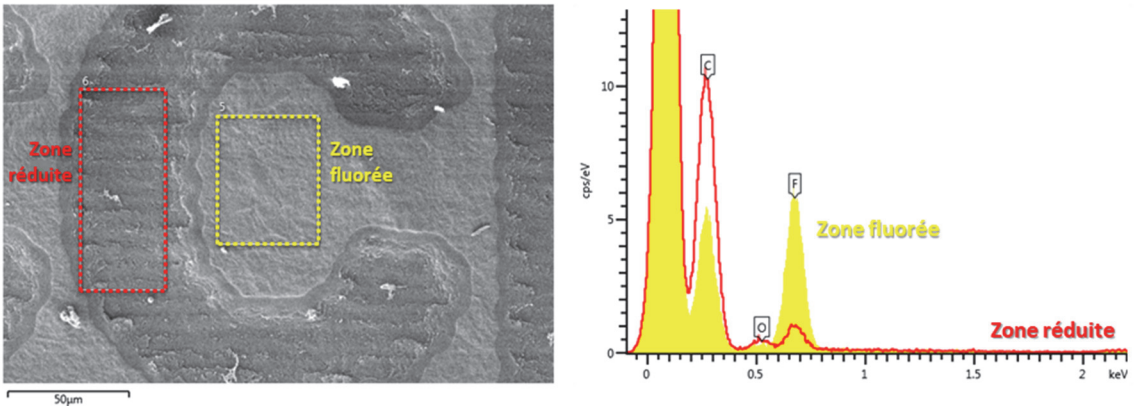


Figure 77 - Analyses EDX de la surface de l'échantillon, au niveau de la zone réduite mais aussi d'une zone non touchée par l'irradiation

En conclusion de cette première série d'expériences entre un graphite hautement fluoré et une source laser femtoseconde, une réduction avec une résolution spatiale micrométrique est possible, pour de faibles fluences. La réduction et la génération d'espèces gazeuses fluorées par décomposition à des températures localement importantes sembleraient être source de déstructuration des couches de carbone supérieures, phénomène que l'on pourrait assimiler à une faible exfoliation. Complètement inerte à un tel apport d'énergie dans le cas du graphite brut, le fluor a tout son importance ici, pour le développement de dispositifs élaborés, tant dans les propriétés de surface (rugosité induite, exfoliation partielle) que dans les propriétés de conduction électronique (réduction des groupements C-F isolants). La résolution spatiale du spot laser permet de travailler non pas sur la surface uniquement, mais aussi en volume, avec une latitude sur la profondeur de pénétration de l'irradiation. Il conviendra d'évaluer plus en détails les potentialités de réduction sélective dans le volume en essayant de conserver une extrême surface non déstructurée dans de futures études.

Néanmoins, la volonté de base de ce travail de thèse consiste à synthétiser des matériaux graphéniques par différentes méthodes. Malgré le fait qu'une certaine dégradation s'opère pendant l'interaction graphite fluoré / laser femtoseconde, l'efficacité de l'exfoliation reste restreinte, avec seulement une déstructuration en surface.

Même si ces manipulations se veulent être préliminaires pour définir le comportement du graphite fluoré sous irradiation, les résultats sont prometteurs et ouvrent le champ des possibilités. Pour la suite de l'étude, la puissance/fluence du laser a été augmentée, et les matériaux obtenus in fine caractérisés afin de définir les mécanismes mis en jeu.

3.4 Irradiation laser à moyenne puissance

Toujours placé dans des conditions standards, en termes de température et d'atmosphère, le flocon de graphite HOPG hautement fluoré a ensuite reçu des densités d'énergie plus importantes, afin de favoriser la génération de produits de décomposition et amplifier le phénomène d'exfoliation. Les paramètres typiques d'une irradiation dite moyenne puissance sont repris dans la **Figure 78**.

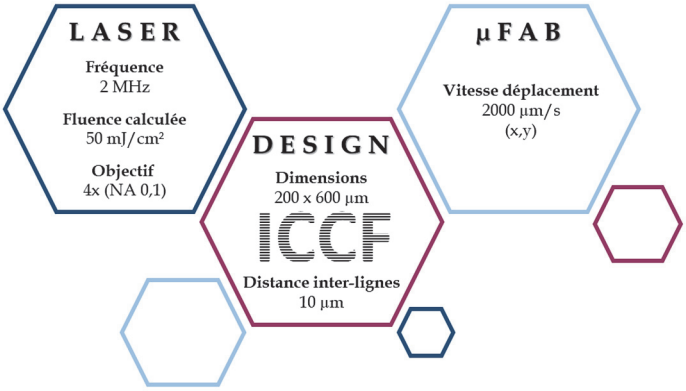


Figure 78 - Résumé des paramètres expérimentaux appliqués pour l'essai d'exfoliation laser de graphite fluoré à moyenne puissance

3.4.1 Etude de l'ablation et proposition de mécanisme

Visuellement, l'expérience d'irradiation semble se dérouler de la même manière que précédemment, avec l'apparition d'un plasma au niveau de l'interaction laser/matière, cette fois-ci beaucoup plus intense, et un changement de couleur en surface de l'échantillon visuellement discernable sur l'image renvoyée par la station de microfabrication.

Néanmoins, une fois l'échantillon retiré du dispositif, l'état de surface n'est plus du tout le même qu'avant, puisque non seulement la surface est noircie, mais elle est creusée. La quantité d'énergie par pulse plus élevée a mené à une augmentation de la décomposition de la surface, et à la gravure par ablation de matière de la structure sur le substrat.

Afin d'étudier la morphologie de l'ablation sur le graphite fluoré, des analyses par MEB ont été réalisées, sur des expositions laser de 10 ms, c'est-à-dire à position fixe du spot laser, sans structuration de la surface (**Figure 79**). Même pour de faibles temps d'irradiation, l'interaction mène à la formation de cavités à la surface du matériau. Grâce à l'évaluation de la morphologie à l'échelle micrométrique, plusieurs constats permettent d'établir les mécanismes durant l'irradiation. Les observations suivantes ont été répétées sur plusieurs zones, et sont reproductibles.

Premièrement, une fissure est générée aux abords de la cavité, s'étirant sur plusieurs centaines de micromètres de long. Cette indication confirme la génération de fluorocarbones volatils par décomposition des feuillets de fluorographène sous irradiation laser, avec une élévation importante de la température localement. Les espèces gazeuses, massivement produites dans l'espace de van der Waals, cherchent à s'extirper et pour cela, entrainent une rupture à la surface. Cette fissure s'accompagne d'un gonflement partiel de la surface, centré au niveau de la cavité, confirmant le mécanisme décrit. Au niveau du périmètre de l'ablation, mais aussi de la fissure, des particules nanométriques ont été observées, pouvant être expliquées par un phénomène de sublimation de matière solide dans le plasma (quelques milliers de K) qui recondensent à l'état solide lors des refroidissements.

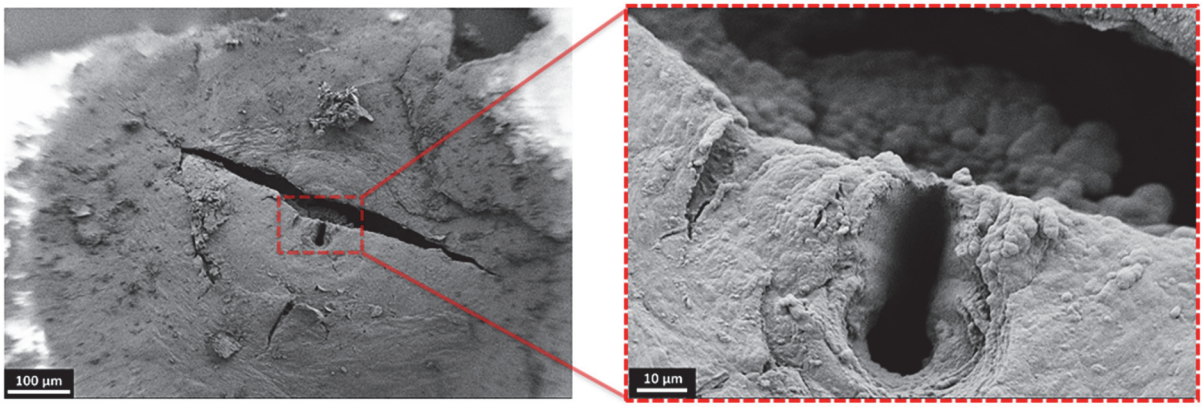
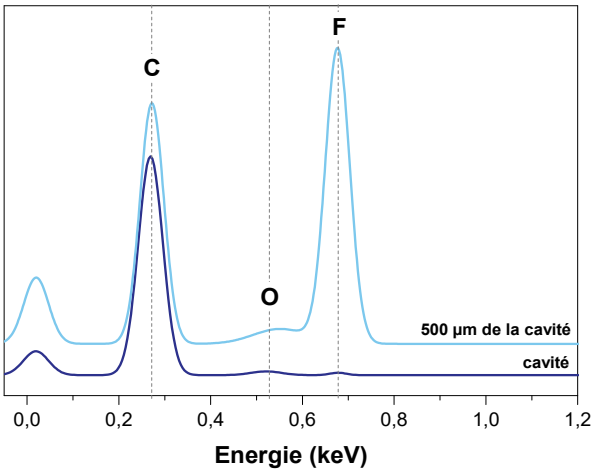
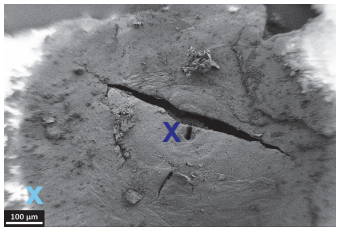


Figure 79 – Cliché par MEB d'une cavité générée après une irradiation de quelques millisecondes sous laser femtoseconde, avec un gonflement mais aussi une fissure importante aux abords

De plus, il est important de noter l'apparition d'une auréole relativement bien définie, dont le centre correspond à la cavité d'ablation. Avec un effet de charge différent sous le faisceau d'électrons du microscope, il a été décidé de réaliser des analyses EDX au niveau de la cavité, mais aussi en dehors de la zone affectée. La **Figure 80** reprend les résultats obtenus pour deux zones, et témoigne d'un phénomène de réduction. En effet, la concentration en fluor aux abords de la cavité est quasi-nulle, significatif de la réduction par génération de gaz fluorés. En s'éloignant pour rejoindre la démarcation induite par l'irradiation, le ratio initial F/C du graphite hautement fluoré semble être retrouvé, à 500 µm du spot irradié.





Pourcentages atomiques

	C	F	O
cavité	97,2	0,7	2,1
extérieur	40,5	55,3	4,2

Figure 80 – Analyses EDX de l'échantillon, au niveau de la cavité induite, mais aussi en extérieure de l'auréole générée (spectres simulés et normalisés par rapport aux histogrammes de l'analyse)

Un mécanisme peut alors être proposé pour cette fluence laser particulière :

1) L'absorption de la totalité du faisceau laser dans un premier temps par le matériau conduit à la dégradation partielle de la structure dans un élément de volume défini, source de génération d'espèces gazeuses fluorées par décomposition, conduisant à la fracture du matériau pour s'échapper de l'espace interfeuillet (gonflement).

2) La propagation de l'énergie rendue possible grâce à la réduction, en considérant que l'énergie se propage plus facilement dans le plan du feuillet comme rencontré dans le cas du graphite brut, va donc engendrer un mécanisme de réduction en chaine, de proche en proche, avec une limitation tout de même dans l'espace. Ce phénomène va donc induire un gradient de concentration en fluor au sein de la surface du précurseur, avec une zone réduite de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres de rayon. L'aspect circulaire de l'auréole confirme bien la propagation radiale de l'énergie, avec une corrélation entre la concentration en fluor et la distance de l'épicentre de l'irradiation. Avec la distance, la caractère hyperfluoré annihile l'efficience du laser et n'entraine plus de modification de la surface. La propagation joue donc un rôle majeur sur le contrôle de la réduction.

D'un point de vue conceptuel, à ce stade de l'étude, une réaction d'exfoliation semble tout de même compliquée à mettre en place via un procédé laser. En effet, à faible puissance, certes la structure est quelque peu désorganisée, avec l'apparition d'une rugosité et une légère expansion volumique sous le laser, mais la réduction reste tout de même majoritaire. De plus, le fait d'augmenter légèrement la puissance aurait dû créer un « choc laser » propice à une génération plus massive de gaz, et permettre l'exfoliation de la matrice en surface. A la place, un phénomène d'ablation se produit, avec un gonflement révélateur de fluorocarbones

volatils, sans pour autant exfolier la matrice. Le matériau absorbe la quantité d'énergie nécessaire à la sublimation/génération d'espèces dans le plasma, puisque le surplus se propage alors radialement sur la surface, avec une décroissance liée à la consommation pour la réduction des liaisons C-F notamment.

La **Figure 81** résume l'allure topographique hypothétique d'une zone proche d'une ablation, en fonction de l'énergie et de la concentration en fluor.

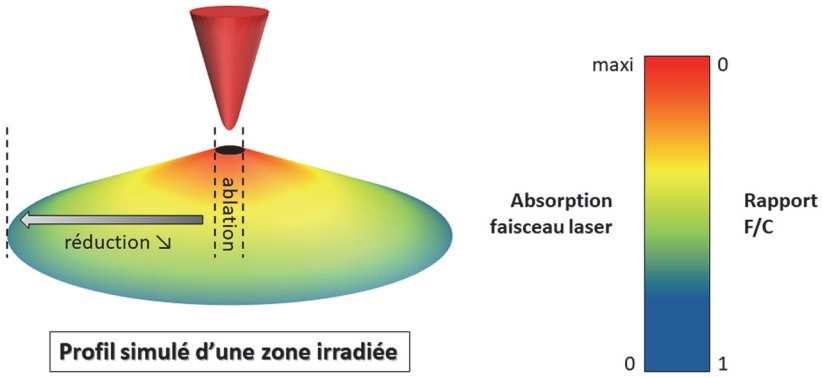


Figure 81 – Représentation schématique du profil d'une cavité, avec matérialisation du gonflement, et évolution hypothétique de deux grandeurs en fonction de la distance de la cavité

A ce stade, une exfoliation de graphite fluoré par voie laser femtoseconde est-elle vraiment envisageable ? Une augmentation de la puissance ne mènerait-elle pas à l'ablation totale du précurseur ?

Des analyses supplémentaires de clichés MEB vont permettre de mettre en évidence un autre paramètre intervenant potentiellement dans le procédé d'exfoliation de graphite fluoré : l'orientation de l'échantillon, et particulièrement l'orientation des plans de fluorographène empilés.

3.5 Vers une orientation préférentielle du graphite fluoré ?

En effet, en se focalisant sur d'autres cavités photographiées, certaines régions du précurseur semblent partiellement exfoliées après irradiation, régions qui se trouvent à l'intérieur de la cavité (**Figure 82**). L'originalité de ce résultat réside au niveau de l'orientation du domaine expansé, se trouvant dans la même direction que le faisceau laser incident.

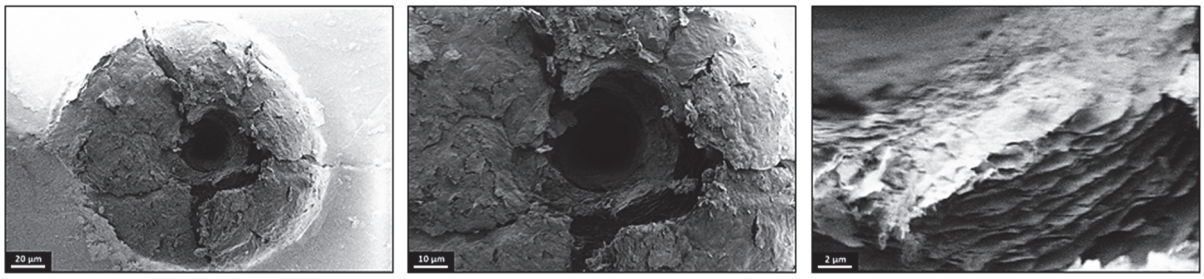


Figure 82 – Clichés MEB d'une cavité induite à puissance moyenne, témoignant d'une exfoliation partielle d'un domaine de l'échantillon, aligné avec le faisceau incident

Dans ce cas-là, pourquoi l'exfoliation serait-elle rendue possible par un précurseur disposé d'une manière telle que le mécanisme passe de l'ablation à l'exfoliation ? Certaines problématiques restent encore à éclaircir, notamment en ce qui concerne les dynamiques différentes d'absorption de photons selon l'angle de pénétration du faisceau.

Pour la suite de l'étude, il a été décidé d'investiguer cet effet d'orientation de la matrice fluorocarbonée.

3.5.1 Essais d'exfoliation en position transversale

Pour mener à bien cet essai d'exfoliation de graphite fluoré en faisant varier l'orientation des feuillets par un changement de position à l'échelle macroscopique, les flocons ont été disposés sur un scotch double face, toujours dans des conditions standards. Comme montré sur la **Figure 83**, l'échantillon est très légèrement fixé sur le support, seulement par sa tranche, de manière à venir l'irradier dans le meilleur alignement possible. Les flocons n'ont pas été calibrés, mais sont le plus souvent de forme rectangulaire pour être dans un plan parallèle au faisceau. En termes de hauteur, les échantillons ont été ajustés approximativement à 3 millimètres, valeur suffisante pour éviter la propagation de phénomènes thermiques jusqu'à la colle du scotch, pouvant polluer l'échantillon in fine. De plus, les flocons ont été délaminés macroscopiquement grâce à l'utilisation d'un scalpel, afin de partir sur des précurseurs relativement fins et faciles à exfolier ultérieurement (de l'ordre de quelques dizaines de microns d'épaisseur, voire centaines parfois).

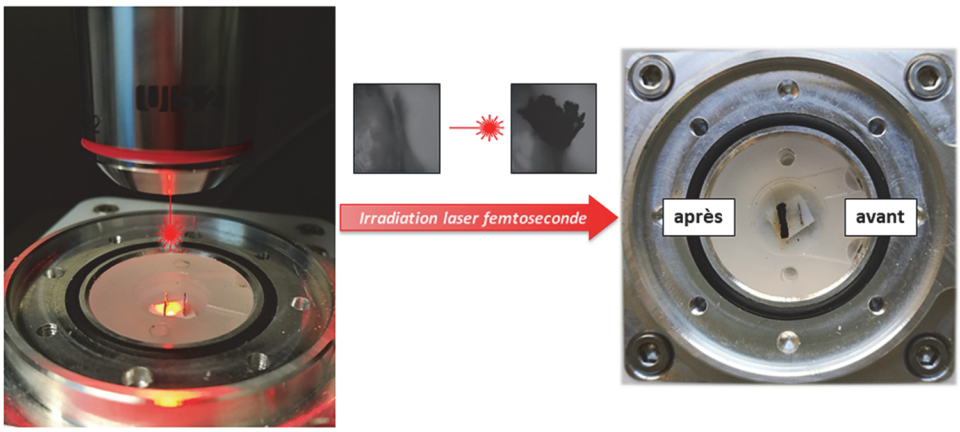


Figure 83 – Vue d'ensemble de l'exfoliation du graphite fluoré en position transversale, avec l'expansion volumique macroscopique après irradiation (puissance de 200 mJ/cm²)

La focalisation réalisée sur l'échantillon, une exposition de quelques millisecondes dans des conditions similaires aux expériences précédentes entraine une expansion volumique immédiate dans la largeur, avec une propagation modérée en longueur mais aussi en profondeur, ce comportement étant tout de même très intéressant. Une fois de plus, ce phénomène s'accompagne d'un flash lumineux plus intense qu'un plasma d'ablation classique lors de l'interaction lumière/matière.

Partant de ce constat, il a donc été décidé de favoriser l'efficience de cette exfoliation encore non mise en évidence, en modulant les paramètres d'irradiation, et ainsi créer un véritable choc laser. Pour cela, les paramètres résumés dans la **Figure 84** ont été utilisés :

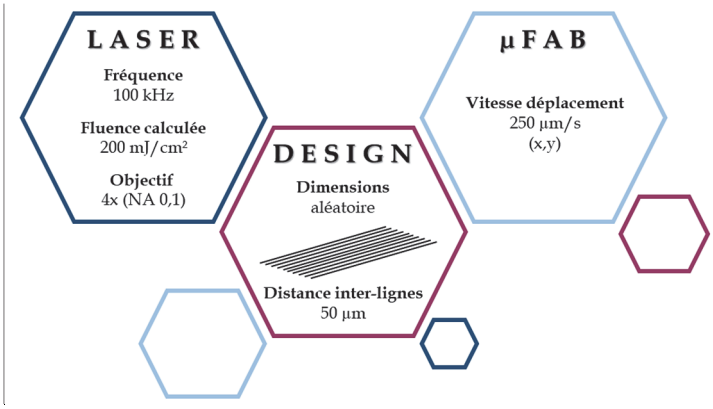


Figure 84 - Résumé des paramètres expérimentaux appliqués pour l'essai d'exfoliation laser transversale de graphite fluoré à forte puissance

Cette fois-ci, la puissance la plus importante délivrée à cette fréquence donnée a été appliquée, correspondant à. Ici, le but est de créer un choc laser, qui va favoriser l'exfoliation par génération massive de gaz fluorés, rendue possible grâce à la répartition homogène des atomes de fluor dans la matrice de départ.

L'épaisseur du flocon étant supérieure à la taille du spot laser théorique, la stratégie cette fois-ci a donc consisté à déplacer le spot laser sur des trajectoires rectilignes, espacées de 50 µm, afin de travailler dans toute l'épaisseur du flocon. En effet, la puissance du procédé met en jeu un gonflement du précurseur, ce qui implique un écart entre les lignes nécessairement plus important pour toucher la totalité des feuillets, plus précisément externes.

Comme on peut le voir sur la **Figure 83**, l'irradiation affecte de manière spectaculaire le précurseur, avec une augmentation de la largeur de l'échantillon d'un facteur proche de 10, une expansion volumique remarquable, accompagnée d'une réduction de l'échantillon au regard du noircissement. La base du flocon de graphite fluoré reste tout de même intacte, malgré la propagation du phénomène sur 1 voire 2 millimètres, évitant ainsi la pollution avec la colle du scotch.

Avec une réaction proche de celle de l'exfoliation par choc thermique, l'irradiation laser femtoseconde à haute puissance semble avoir interagi avec le précurseur fluoré de manière violente, créant une structure expansée de prime abord. La prochaine étape consiste donc à caractériser le produit obtenu, et ainsi déterminer l'efficience du procédé dans le but d'obtenir un matériau graphénique, fluoré ou non.

3.5.2 Analyse physico-chimique du matériau obtenu

L'irradiation laser semble promouvoir une expansion importante de la matrice à l'échelle macroscopique, ce qui devrait se retrouver à une échelle bien plus petite. Il convient donc par la suite d'apprécier la chimie de surface, mais aussi la structure, du matériau obtenu par cette méthode innovante.

3.5.2.1 Appréciation de la chimie de surface

Seule la RMN du solide, technique puissante nécessitant peu de produit, a été utilisée pour caractériser la chimie de surface résiduelle. L'idée est d'identifier clairement les groupements présents à la surface des feuillets de carbone et la force de la liaison C-F.

Bien que le nombre de cycles effectués pour l'acquisition du spectre de ce dernier (1048 cycles) demeure relativement important devant une analyse conventionnelle, le rapport signal/bruit, du spectre de l'HOPG fluoré exfolié témoigne clairement d'une quantité faible d'atomes de fluor au sein du matériau, a contrario du spectre du précurseur.

Le spectre de l'échantillon exfolié FLG totalement différent de celui du précurseur, avec la coexistence de liaisons C-F covalentes, en minorité, mais aussi de liaisons C-F affaiblies majoritaires. Cette modification du caractère pourrait être attribuée à la faible concentration in

fine en fluor, avec des atomes dispersés sur les feuillets. Uniquement entourés par des atomes de carbone de type sp^2, un phénomène d'hyperconjugaison va alors intervenir, et engendre un affaiblissement de la liaison portée par le carbone hybridé sp^3. Les groupements fluorés de type CF_2 et CF_3, quant à eux, demeurent toujours présents au sein du matériau, avec la présence de bandes à environ -60 et -120 ppm respectivement. Une diffusion des atomes de fluor doit se produire pour expliquer l'augmentation de ces groupements.

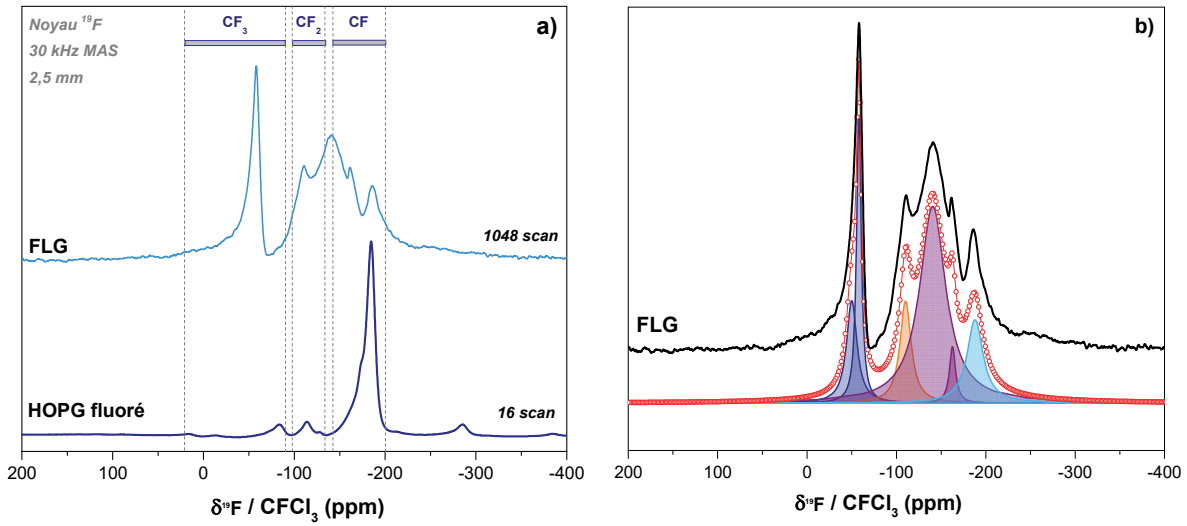


Figure 85 - a) Comparaison des spectres RMN du ^{19}F, enregistrés à 30 kHz, en rotation à l'angle magique, pour le précurseur fluoré et le produit synthétisé par laser femtoseconde FLG, et b) déconvolution du spectre de FLG et mise-en-évidence des différents groupements fluorés résiduels après l'exfoliation

Néanmoins, on entrevoit ici une différence majeure au niveau des proportions de ces groupements vis-à-vis du précurseur. Les résultats de la déconvolution du spectre ^{19}F de l'échantillon FLG sont regroupés au sein du **Tableau 5**, avec pour chaque fonction Lorentzienne utilisée, la correspondance en termes de groupement fluoré selon le déplacement chimique, et sa proportion relative.

Avec des proportions relatives en fluor de 11,1 et 23,4% respectivement, les fonctions fluorées CF_2 et CF_3 sont davantage présentes qu'initialement, s'expliquant par la rupture des plans de carbones lors de l'exfoliation laser, induisant une réactivité importante des atomes de carbone de bords de plans avec des atomes de fluor émis par la réduction sous forme de $F^{\bullet}$, F_2 ou CF_4, C_2F_6, ... Comme évoqué précédemment, l'affaiblissement de la liaison C-F dû à la dilution de la quantité finale de fluor combiné à la forte réactivité des atomes de carbone proches des défauts électroniques participent à la délocalisation partielle des atomes, et la

formation de ce type de groupements CF_2 et CF_3 ; une recombinaison en bords de plans et sur les défauts se produit.

Tableau 17 - Position et pourcentage (aire intégrée) pour chaque contribution caractéristique d'un groupement du spectre RMN ^{19}F, obtenues par déconvolution

	Contribution 1	Contribution 2	Contribution 3	Contribution 4
Attribution	CF_3	CF_2	C-F affaiblie	C-F covalente
Position (ppm)	-57,8	-109,5	-141,4	-188,5
Pourcentage (%)	23,4	11,1	52,6	12,9

Il faut noter les fortes similitudes des spectres des exfoliés par choc laser et thermique.

Les propriétés chimiques de surface de l'échantillon FLG à présent connues, il est nécessaire d'avoir davantage d'informations d'un point de vue structural, c'est-à-dire de déterminer si ce procédé d'exfoliation de graphite hautement fluoré par irradiation laser femtoseconde a permis de synthétiser des particules de graphène fluoré, graphène possédant peu de feuillets. Afin de prouver l'efficience du procédé, il convient d'avoir recours à des techniques de caractérisations à la fois spectroscopique, avec la spectroscopie Raman, mais aussi de la morphologie avec la microscopie électronique.

3.5.2.2 Mise en avant de l'exfoliation

Pour commencer, l'acquisition du spectre de l'échantillon fluoré précurseur utilisé pour réaliser l'expérience d'exfoliation n'a pu aboutir, la concentration en fluor trop importante étant source d'une forte fluorescence à une longueur d'onde du faisceau incident de 514 nm. L'échantillon FLG, quant à lui, a pu être analysé, comme on peut le constater sur la **Figure 86**. Pour rappel, le produit n'a subi aucun post traitement, il s'agit véritablement de la poudre issue directement de l'irradiation laser. L'allure du spectre enregistré pour l'échantillon exfolié ressemble clairement aux spectres précédemment discutés dans les chapitres basés sur des méthodes d'exfoliation différentes. Le matériau est désordonné, avec une fonctionnalisation résiduelle tout de même (bande D'), mais avec des feuillets relativement bien séparés les uns des autres.

Le traitement numérique du signal, en utilisant des fonctions mathématiques adéquates, montrent une bande 2D intéressante après irradiation : symétrique (une seule fonction) et assez intense, elle se situe à 2699 cm^{-1}, montrant l'efficacité du procédé pour

l'exfoliation de graphite hautement fluoré et la conversion, en graphène fluoré réduit, constitué de quelques feuillets.

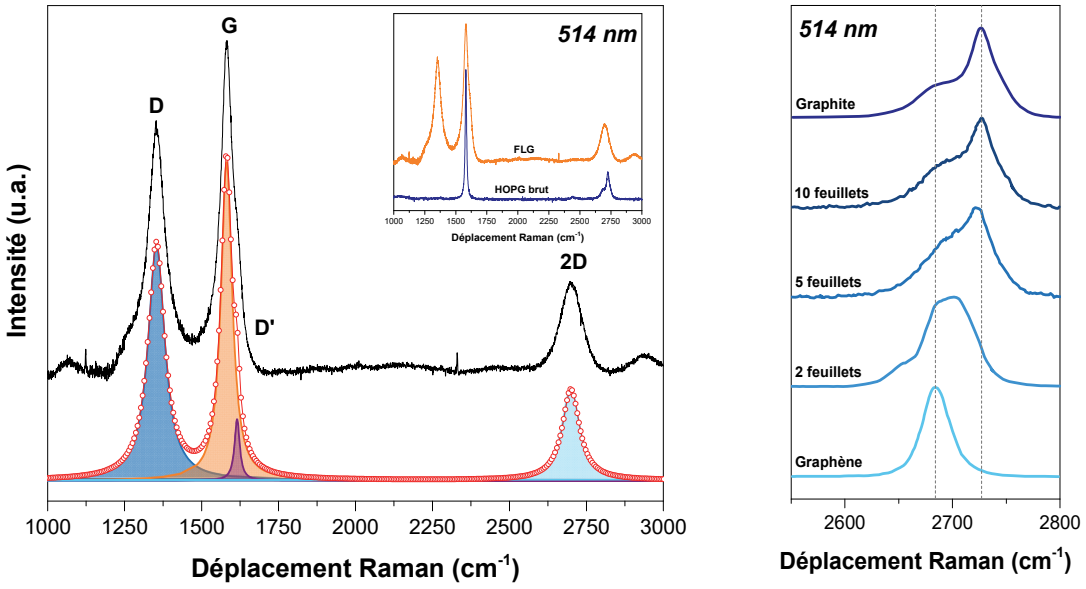


Figure 86 - a) Déconvolution du spectre Raman de l'échantillon FLG avec l'utilisation de fonctions Lorentziennes et BWF, mettant en évidence la modification du profil Raman, notamment la bande 2D entre le graphite de départ (2 contributions) et le graphène multi-feuillets obtenu (1 contribution isotropique) ; b) Evolution de la bande 2D en fonction du nombre de couches de graphène proposé par Ferrari et al. [6] (Longueur d'onde : 514 nm)

Afin de déterminer les valeurs caractéristiques, telles que le rapport I_D/I_G, permettant d'expliquer davantage la signature structurale des matériaux synthétisés par cette méthode, les spectres Raman expérimentaux ont été rigoureusement déconvolués par ajustement numérique (**Figure 86**). Dans ce cas présent, une lorentzienne est utilisée pour ajuster l'enveloppe de la bande D, et une fonction Breit-Wigner-Fano (BWF) pour la bande G [7]. Les bandes D' et 2D sont aussi simulées par deux lorentziennes.

Le **Tableau 6** regroupe les deux paramètres clé issus de l'ajustement numérique du spectre de l'échantillon FLG, à savoir la position caractéristique du déplacement Raman pour chaque bande, mais aussi la largeur à mi-hauteur de la bande.

Tableau 18 - Position et largeur à mi-hauteur pour chaque bande caractéristique du spectre Raman, obtenues par déconvolution

	Bande D	Bande G	Bande D'	Bande 2D
Fonction mathématique	Lorentz	BWF	Lorentz	Lorentz
Position (cm^{-1})	1353	1582	1615	2699
Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	65,8	39,8	20,2	62,9

Après exfoliation, l'intensité du rapport $I_{D+D'}/I_G$ est de 1,17 pour l'échantillon FLG. L'aspect désordonné du matériau final est confirmé par le faible rapport I_{2D}/I_G (**Tableau 7**).

Tableau 19 - Rapports $I_{D+D'}/I_G$ et I_{2D}/I_G ainsi que la taille des cristallites déterminés pour l'échantillon FLG

$I_{D+D'} / I_G$	I_{2D} / I_G	Taille des cristallites L_a (nm)
1,17	0,40	1,34

Par la suite, afin d'avoir un aperçu de la morphologie microscopique de l'expansion volumique observée lors de la réaction, l'échantillon FLG a été analysé à la fois par MEB, pour avoir une idée de la structure générée lors du choc sur un échantillon massif, mais aussi par MET pour obtenir des informations relatives à la présence de graphène possédant peu de feuillets après dispersion dans un solvant, en l'occurrence l'éthanol (**Figure 87**).

Le gonflement de la structure se retrouve immédiatement à petite échelle, avec une architecture très expansée du matériau, des alvéoles touchant les grains dans toute leur longueur. Ce résultat est très intéressant, puisque des domaines de plusieurs centaines de microns sont expansés, avec un feuilletage induit par la génération de produits de décomposition fluorés. Certaines zones semblent encore fonctionnalisées, au regard d'un effet de charge en surface sous le canon à électrons du microscope. A forts grossissements, il est clairement visible que certaines parois sont extrêmement fines, avec une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui confirme bien les résultats déduits de l'analyse en spectroscopie Raman.

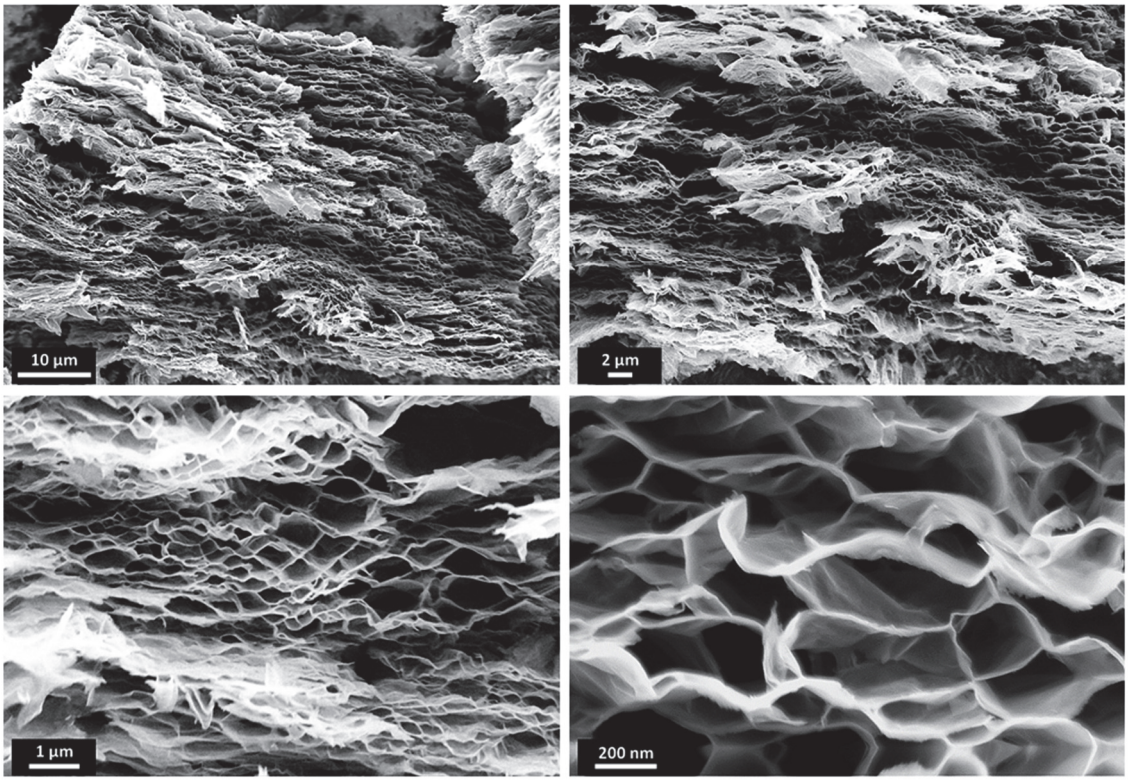


Figure 87 – Clichés MEB sur la poudre après exfoliation, sans post-traitement, de l'échantillon exfolié FLG, avec orientation préférentielle

Après un traitement de sonification pendant 60 minutes d'une suspension de FLG dans l'éthanol absolu, les clichés révèlent la présence de feuillets plissés, très fragiles sous le faisceau incident (**Figure 88**). La synthèse de graphène possédant peu de couches est ainsi confortée par l'analyse microscopique, avec des tailles de particules très respectables, de plusieurs centaines de microns.

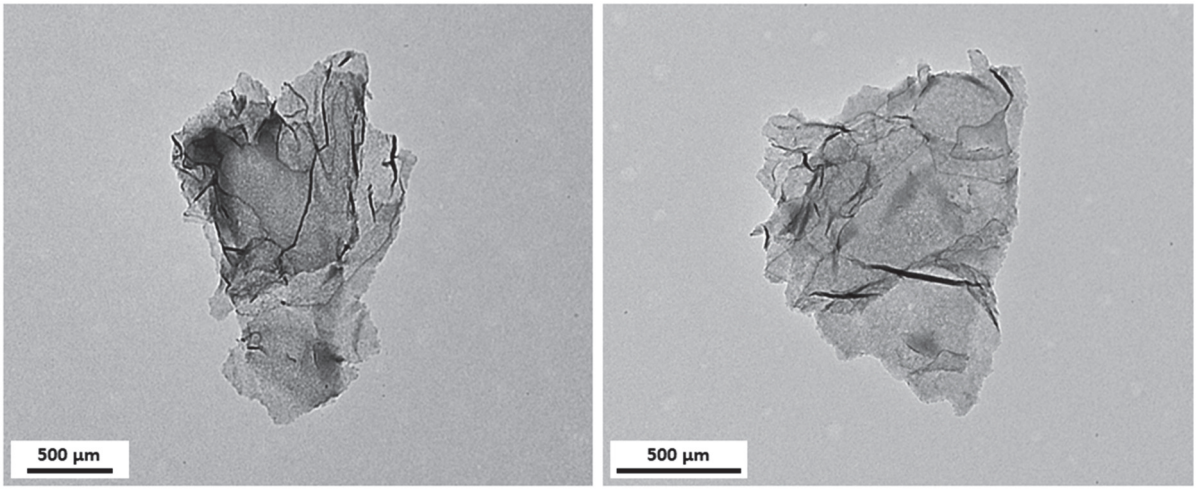


Figure 88 – Clichés MET sur le produit FLG exfolié laser, après préparation d'une suspension de la poudre dans l'éthanol, et dépôt par drop-casting sur une grille adaptée

3.5.3 Etude du résultat de l'exfoliation sous différentes atmosphères gazeuses

Afin de déterminer les quelconques conséquences de l'atmosphère gazeuse lors du procédé d'exfoliation avec une orientation préférentielle, l'expérience a été menée sous différentes atmosphères environnantes, à savoir sous azote, mais aussi sous vide.

Cette partie de l'étude n'a pas été investiguée aussi rigoureusement en termes de caractérisations physico-chimiques des matériaux exfoliés que pour l'expérience sous air, car d'une manière générale, le phénomène d'exfoliation ne semble pas directement affecté par l'atmosphère de travail. La **Figure 89** reprend des analyses par MEB des trois matériaux obtenus dans des atmosphères de travail différentes, et le premier constat qu'il est possible de dresser vient confirmer l'exfoliation des grains de graphite fluoré, avec l'expansion des domaines.

Avec une analyse visuelle des clichés MEB, il est tout de même possible d'évaluer l'efficience du procédé, en regard du nombre de grains exfoliés, en fonction de leur taille, mais aussi la structure à très faible échelle de l'architecture. Cet aspect reste purement qualitatif, mais permet néanmoins d'entrevoir quelques nuances de l'influence de l'atmosphère d'irradiation laser.

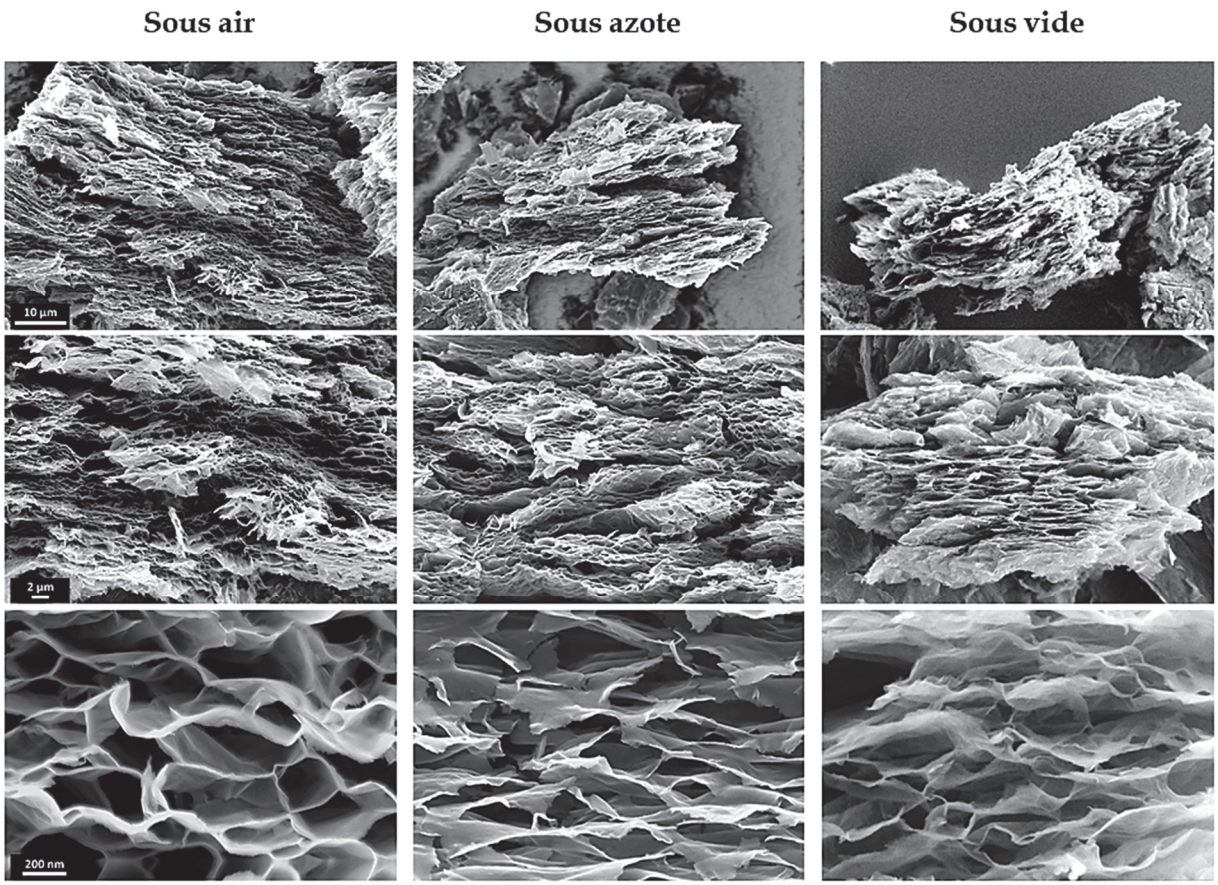


Figure 89 – Clichés MEB de l'échantillon hautement fluoré exfolié en position transversale, sous différentes atmosphères : air, azote ou sous vide (barres d'échelle similaires sur une même ligne)

Dans un premier temps, en se focalisant sur la propagation de cette structure expansée, rapportée à la taille des grains, le gaz environnant joue un rôle. A contrario de l'expérience réalisée sous vide, où l'exfoliation ne touche pas la totalité du grain, avec certains empilements encore très compacts, les expériences sont plus prometteuses sous azote, et maximales sous air. La structure est totalement expansée, tous les grains sont touchés par le mécanisme d'exfoliation, formant une architecture alvéolaire.

Concernant cette morphologie à fort grossissement, son allure semble divergée selon l'environnement de travail. En effet, dans le cas de l'expérience sous azote, les parois de la matrice semblent plus rigides, avec des cavités davantage sous forme de fentes que d'alvéoles, visibles dans les deux autres échantillons. Il est alors difficile d'expliquer ce résultat et de déterminer quel rôle joue le gaz environnant sur la propagation des gaz et leur dynamique d'expulsion hors de la matrice. Des mesures d'épaisseurs de parois pour l'échantillon exfolié sous air témoignent d'une bonne efficacité de l'exfoliation, puisque des valeurs de 3-4 nm sont

constatées, sur un matériau n'ayant subi aucun post-traitement, tel que la sonification en milieu organique.

Pour conclure sur cette partie, il est important de noter que l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau laser incident joue un rôle primordial d'un point de vue de la dynamique d'interaction laser-graphite fluoré. Celle-ci peut donc être considérée comme anisotrope. Passant d'un phénomène d'ablation/réduction lors d'une orientation normale à une exfoliation instantanée en position transversale de l'échantillon, les mécanismes d'absorption du faisceau de photons et de propagation de l'énergie sont complètement divergents. L'irradiation d'une quantité beaucoup plus importante de feuillets de fluorographène du fait de la position transversale du précurseur fluoré entraîne une génération plus massive de fluorocarbones volatils, mais moins localisée, ce qui permet l'expansion volumique dans la matrice. Une hypothèse possible de ce phénomène pourrait être liée à la quantité de feuillets absorbants les photons incidents. Dans le cas d'une orientation normale, seuls les quelques feuillets supérieurs doivent absorber le grand nombre de photons affluents, et ainsi l'ablation se produit car l'accomodation d'une grande quantité d'énergie n'est pas possible. Dans le cas d'une orientation transversale, de très nombreux feuillets sont impactés par le faisceau laser : ainsi, le nombre de photons, i.e. la quantité d'énergie véhiculée, rapporté par feuillet est plus faible. On retrouve alors le cas de figure d'une faible fluence/énergie vue par chaque feuillet, et donc des phénomènes de réduction sont observés, et conduisent par voie de conséquence à l'exfoliation. Néanmoins, la mise en œuvre demeure tout de même délicate, notamment en termes de positionnement de l'échantillon. S'est alors posée la problématique suivante : comment surmonter cette orientation préférentielle de l'échantillon, tout en conservant cette dynamique d'absorption et d'exfoliation par laser femtoseconde ?

Pour cela, la morphologie macroscopique du précurseur a été revue pour des tests ultérieurs : la taille des flocons étant trop importante, car issues du clivage de plaquette millimétrique d'HOPG fluoré, l'idée d'utiliser un précurseur hautement fluoré sous forme de poudre micrométrique s'est alors imposée. En effet, à concentration en fluor équivalente, une taille de grains plus faible devrait permettre de moyenner l'orientation des domaines empilés lors de la mise en forme, et ainsi favoriser l'exfoliation, mais aussi le rendement du procédé.

3.6 Stratégie d'exfoliation de graphite hautement fluoré pulvérulent

Comme évoqué précédemment, la suite de l'étude sera basée sur un précurseur hautement fluoré, cette fois-ci pulvérulent. Le matériau graphitique choisi est un graphite de granulométrie 4 µm (TIMCAL, référence KS4). Le changement d'échelle en termes de dimension, équivalente à la taille du spot laser précédemment utilisée (14 µm approximativement), devrait permettre d'obtenir des matériaux exfoliés plus facilement.

Concernant les conditions de fluoration de ce matériau, elles sont sensiblement similaires à celles adoptées pour la fluoration de l'échantillon de type HOPG (Chapitre 1). Pour cela, le produit KS4 a été placé dans un réacteur en nickel passivé, et la fluoration s'est déroulée pendant 6h à 600°C, sous atmosphère dynamique de fluor moléculaire pur $F_{2(g)}$. La poudre obtenue, blanche après fluoration poussée, possède les mêmes propriétés physico-chimiques intrinsèques que l'HOPG hautement fluoré. L'obtention d'une phase $(CF)_n$ pure est démontrée par les nombreuses caractérisations structurales effectuées.

Une fois le précurseur fluoré obtenu, désigné par l'appellation « GF-P », il a donc fallu mettre en place une étape de mise en forme pour l'irradiation laser, i.e. avoir une surface relativement plane sous forme de couche mince, pouvant être balayée par irradiation laser correctement focalisée dans le plan.

3.6.1 Premiers essais et limites de l'expérience

La profondeur de pénétration du faisceau laser n'étant que de quelques micromètres, il était préférable de réaliser des dépôts de faible épaisseur, pour être en mesure d'irradier l'intégralité de l'épaisseur de la couche déposée.

Pour cela, une dispersion de la poudre $(CF)_n$ dans l'acétone a été réalisée, à une concentration massique de 10 mg/mL. Il est important de noter ici que l'idée ici n'est pas de réaliser une étape d'exfoliation en milieu organique de graphite fluoré, mais bien de réaliser une dispersion suffisamment stable dans le temps (plusieurs minutes) pour pouvoir réaliser un dépôt sous forme de couche mince, sur un substrat adéquat. Suite à cela, un film a été réalisé, sur une lame de verre, par la technique de Langmuir-Blodgett. Initialement destinée aux dépôts de molécules amphiphiles organiques, cette technique est très adaptée à notre cas, puisque le graphite fluoré, très hydrophobe, va préférer rester en milieu organique, et ainsi former un film à la surface d'un volume d'eau, dans lequel sera plongé le substrat. Quelques gouttes de la dispersion sont alors déposées soigneusement à l'interface air/eau, pour venir napper la surface du cristallisoir utilisé. L'étape suivante consiste donc à venir faire un

trempage-retrait, à une vitesse de 50 µm/s pour la remontée et l'évaporation progressive du solvant pour laisser le film se former.

Placé simplement sur la station de microfabrication, le substrat enduit a donc fait l'objet de structures réalisées à sa surface. La **Figure 90** reprend le motif « ICCF » envisagé comme structure type pour mettre en avant les possibles phénomènes d'exfoliation lors de l'interaction avec le laser. Dès les premiers micromètres de la première ligne, plusieurs observations peuvent être faites. Tout d'abord, après passage du laser formant également un plasma, la surface irradiée semble modifiée, semblable aux zones non recouvertes par le dépôt visible sur la photo du microscope : un mouvement de particules s'opère sur le dépôt pendant l'irradiation. En effet, des objets sont propulsés aux alentours de la zone irradiée, comme on peut le voir sur le cliché issu de la caméra, avec l'apparition de tâches noires un peu partout à la surface. Au fil de l'irradiation de la surface, des particules générées sont expulsées, et peuvent se déposer à plusieurs centaines de microns de la zone irradiée, venant recouvrir les zones déjà structurées, clairement visible sur la **Figure 90**. Cela est surement dû à l'exfoliation, et donc au changement volumique qui induit une propulsion de la particule, et éventuellement des phénomènes « d'optical tweezing », autrement dit de mouvements de particules générés par une irradiation.

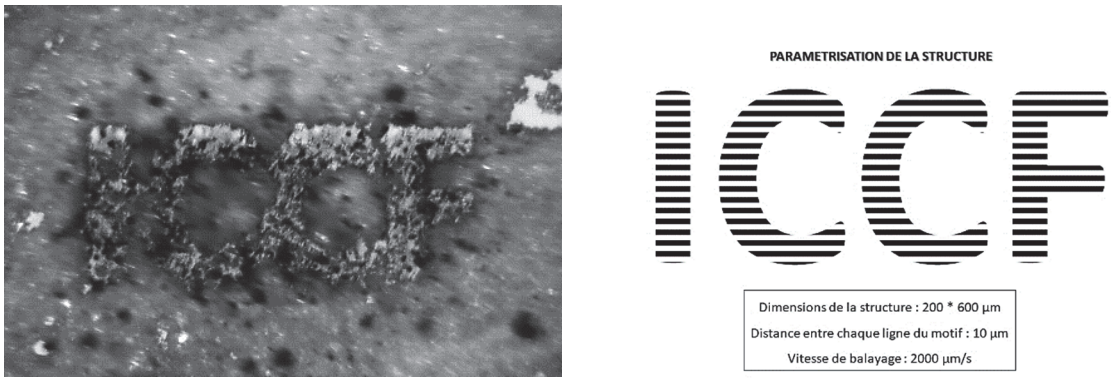


Figure 90 – Irradiation directe d'un dépôt de GF-P préparé par Langmuir-Blodgett dans l'éthanol, avec un apercu de la structure linéaire générée par la station de microfabrication, avec quelques paramètres

Néanmoins, suite à l'expérience montrant le déplacement du matériau suite à l'interaction avec le laser femtoseconde, chose relativement intéressante, deux problèmes viennent contrebalancer ce résultat. En effet, au fur et à mesure que la structure se réalise, les particules sont éjectées aléatoirement sur le dépôt de graphite fluoré, aussi bien sur le dépôt initial que sur la zone irradiée, ce qui implique des limites à cette méthode.

Tout d'abord, le fait que les particules exfoliées atterrissent sur une zone encore non irradiée, mais sur la trajectoire du laser, impliquent une deuxième irradiation par le laser, mais qui cette fois-ci, ne conduit pas à une exfoliation, mais bien une décomposition de celles-ci. Cela induit donc que seules les particules hors champ du laser le temps de la structuration pourront être récupérées a posteriori, deuxième problématique soulevée par cette expérience. Les particules irradiées sont mélangées au précurseur, ce qui ne permet pas une séparation aisée des deux matériaux et donc la récupération des produits de l'irradiation.

Malgré le fait que le mécanisme d'exfoliation se soit visuellement déroulé lors de l'irradiation du dépôt de graphite fluoré, avec l'éjection de particules en dehors du champ de la structuration, il est nécessaire de trouver un autre moyen de pouvoir récupérer les particules. Néanmoins, cette approche reste très intéressante et surtout encourageante, puisque même si de potentiels phénomènes d'ablation se produisent par formation d'espèces gazeuses fluorées, la morphologie pulvérulente du précurseur laisse à penser que l'exfoliation est facilitée, avec un plus grand nombre de grains orientés dans une position.

3.6.2 Description et détournement d'une méthode de structuration assistée laser

Afin de s'affranchir de l'exposition des particules exfoliées sous le faisceau, en mélange avec le graphite fluoré de départ, il a donc fallu développer une méthode d'exfoliation permettant de générer ces mécanismes d'exfoliation des grains, tout en dissociant spatialement les particules exfoliées. Le champ des possibilités de traitements physico-chimiques applicables qu'offre un laser femtoseconde, révélé par l'étude bibliographique, a laissé transapraitre une technique de structuration de surface particulièrement adapté à notre cas.

La technologie « LIFT », pour « Laser-Induced Forward Transfer », s'est présentée comme une alternative intéressante, mais surtout adaptée aux mécanismes de l'étude. En effet, cette approche mono-étape consiste à venir transférer une quantité de matériau en phase solide, ou liquide, vers un substrat absorbant. L'idée générale de cette technique est de venir mettre à profit la résolution spatiale extrêmement précise par microfabrication laser, accompagnée de phénomènes mécaniques pour extraire de la matière, et la projeter sur un substrat. Depuis Bohandy et al [8], de nombreuses approches basées sur cette technologie ont été développées, afin d'adapter ce procédé à des domaines, comme l'impression de motifs complexes, réalisés jusque-là par des techniques lithographiques avec l'utilisation de masques par exemple. La dimension des particules du matériau déposé est contrôlée par la taille, la forme et l'énergie du spot laser incident.

Le mécanisme simplifié mis en jeu par la méthode LIFT est le suivant (**Figure 91**) : la couche de matière active est irradiée au travers du substrat transparent, et l'interaction lumière-matière, sous forme d'onde de choc, qui s'en suit génère l'éjection d'un pixel de matière sur un substrat cible, parallèle au substrat donneur. Le transfert d'un pixel solide est induit par des forces mécaniques résultant de l'absorption de l'énergie laser à l'interface entre le substrat donneur transparent et le film mince. Une augmentation rapide de la température et de la pression se produit dans ce volume confiné qui brise le film autour de la zone irradiée et repousse ce pixel de matériau du donneur vers le récepteur. Une onde de choc est également générée au cours du processus, se propageant devant le pixel.

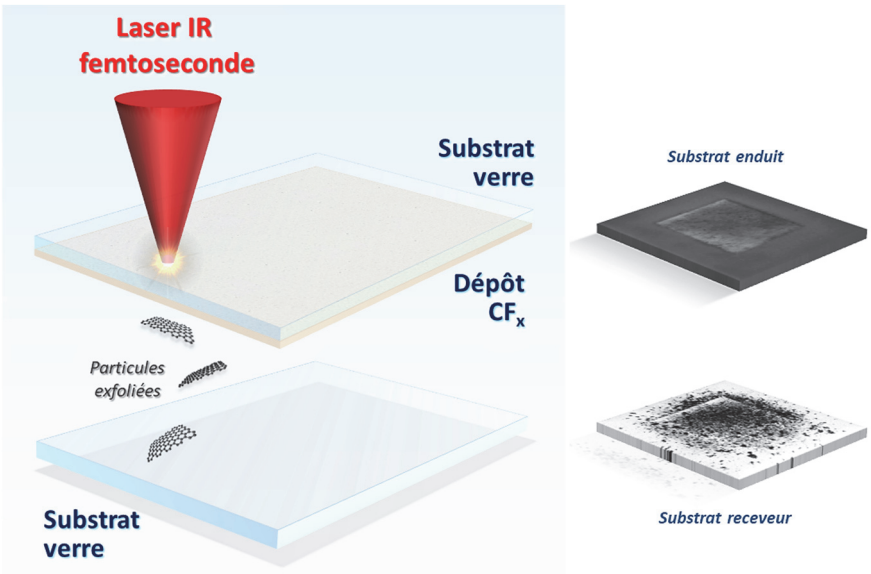


Figure 91 – Représentation schématique du procédé LIFT appliqué à un dépôt de GF-P préparé par dip-coating dans l'éthanol, pour l'exfoliation

La vitesse d'éjection des pixels est déterminée à partir d'analyse de vidéos haute vitesse (**Figure 92**). Elle dépend principalement de la fluence du laser et des propriétés du film (épaisseur, module de Young ...). Lorsque l'on fait varier la durée de l'impulsion de quelques dizaines de picosecondes à quelques dizaines de microsecondes, aucun changement significatif de la vitesse n'est observé. Typiquement, les pixels solides sont éjectés avec des vitesses allant de 200 m/s à 1200 m/s, ce qui correspond à plus de trois fois la vitesse du son dans l'air. Une partie de l'énergie du laser est absorbée par le matériau et chauffe le film mince, une autre partie est utilisée pour casser le film et la partie restante propulse le film loin du substrat donneur.

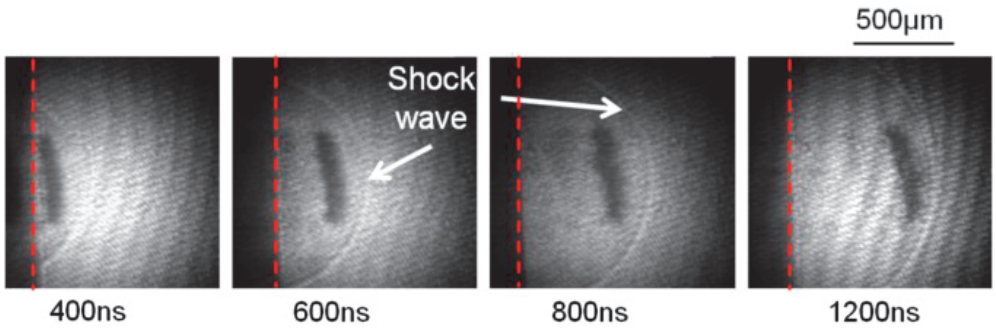


Figure 92 – Images haute vitesse d'un procédé LIFT avec transfert de la matière au cours du temps, propulsée par l'onde de choc induite [9]

La condition idéale serait d'abord de limiter la diffusion de chaleur dans le film pour éviter les dommages et la génération de débris fondus sur le récepteur, puis d'utiliser la plus grande partie de l'énergie pour casser le film et maintenir la vitesse du pixel suffisamment basse pour son atterrissage sur le substrat récepteur. L'utilisation du laser femtoseconde permet, pour certains matériaux, d'optimiser cette distribution d'énergie, d'avoir des résolutions beaucoup plus importantes, tout en limitant l'apport d'énergie thermique pouvant altérer le matériau à déposer.

Partant de ce constat, l'idée a donc été de mettre à profit cette technique, pour envisager une propulsion des feuillets de graphène fluoré hors du dépôt, en direction du substrat receveur, par le biais de mécanismes d'onde de choc, mais aussi de génération de gaz fluorés.

La **Figure 91** explicite le montage d'une expérience LIFT, cette fois-ci adapté à nos attentes concernant l'exfoliation et la récupération de particules graphéniques. L'irradiation est bien réalisée sur la face non enduite par le précurseur, et la focalisation est réalisée au travers du substrat transparent, au niveau de l'interface verre/graphite fluoré.

Pour se faire, les deux lames de verre ont été placées en face à face, séparées l'une de l'autre d'une distance de 80 µm par des plots de scotch. Le montage réalisé, l'étape suivante a donc consisté à réaliser des structures linéaires dans les mêmes conditions que précédemment. Une fois ces dernières terminées, malgré le fait que l'aspect du dépôt ait changé, avec l'apparition d'un carré semi-transparent, contrastant avec le dépôt. Les deux photos sur la partie droite de la figure représentent les deux surfaces, à savoir la surface enduite après irradiation, et la surface du substrat receveur, sur laquelle se trouvent des particules. Concernant la position de ces particules, il est parfaitement visible que le carré gravé se retrouve sur le receveur, mais au-delà de cela, des particules sont visibles, à plusieurs centaines de micromètres, voire millimètres. La propulsion des particules n'est donc pas seulement

linéaire, et normale au substrat donneur. Ainsi, une multitude d'orientations des grains de graphite fluoré est possible durant l'exfoliation.

Cette technique est très intéressante, puisqu'elle permet de travailler sur des quantités contrôlées avec l'épaisseur du dépôt, mais aussi des surfaces potentiellement grandes, afin de palier à la faible densité de matériau obtenue. Il reste maintenant à déterminer s'il s'agit d'un déplacement des grains entre les deux substrats, sans modifications physico-chimiques des particules, ou un réel mécanisme d'exfoliation et de synthèse de graphène au sens large. Pour cela, des techniques similaires aux études antérieures ont été utilisées, à savoir la spectroscopie Raman et la microscopie électronique.

3.6.3 Analyse du matériau obtenu par la méthode LIFT

L'analyse directe des particules de carbone récoltées sur le substrat receveur par spectroscopie Raman à 514 nm est reprise sur la **Figure 93**. Le spectre de l'échantillon FLG-LIFT est très concluant, puisque le signal est clairement similaire à ceux obtenus précédemment, que ce soit par voie laser sur un précurseur fluoré massif, ou encore par exfoliation thermique. Le matériau est également désordonné, avec une fonctionnalisation résiduelle (bande D'), mais avec des feuillets relativement bien séparés les uns des autres. Une fois de plus, le spectre a été déconvolué afin de déterminer les caractéristiques et les proportions des différentes réponses révélatrices de la structure. Au niveau de la bande 2D, celle-ci est isotrope, relativement intense et positionnée à 2699 cm^{-1}. Toutes ces indications valident le mécanisme hypothétique développé précédemment, sur la propulsion de feuillets, surement grâce au dégagement d'espèces fluorées gazeuses. La présence de particules de graphène fluoré possédant peu de feuillets semble envisageable par une méthode LIFT.

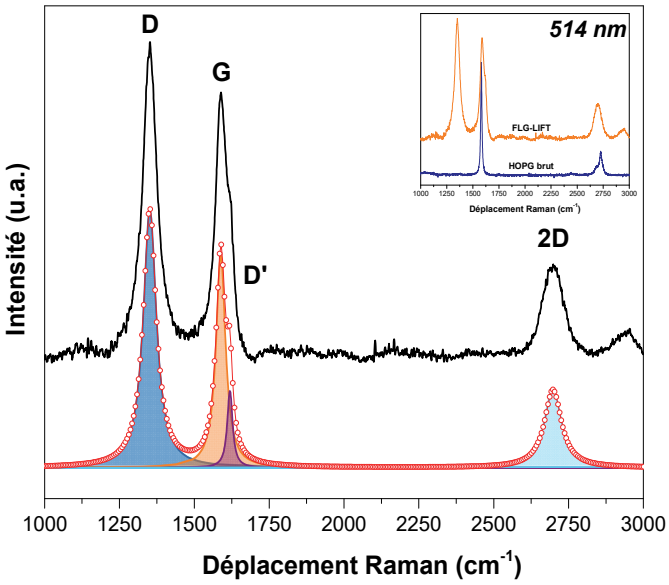


Figure 93 - Déconvolution du spectre Raman de l'échantillon FLG-LIFT à 514 nm et comparaison du spectre obtenu avec le précurseur graphitique brut

Le **Tableau 20** regroupe les deux paramètres clé issus de l'ajustement numérique du spectre de l'échantillon FLG-LIFT, à savoir la position caractéristique du déplacement Raman pour chaque bande, mais aussi la largeur à mi-hauteur de la fonction.

Tableau 20 - Position et largeur à mi-hauteur pour chaque bande caractéristique du spectre Raman, obtenues par déconvolution

	Bande D	Bande G	Bande D'	Bande 2D
Fonction mathématique	Lorentz	BWF	Lorentz	Lorentz
Position (cm^{-1})	1351	1587	1618	2699
Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	53,0	38,3	21,7	68,1

En conclusion, ces travaux démontrent que l'irradiation laser femtoseconde de graphite fluoré est une nouvelle voie d'exfoliation originale de ces matériaux : il a été en outre souligné que l'apport d'énergie sous forme photonique sur ce type de matériau 2D est dépendant des angles d'incidence. Des travaux complémentaires viseront à étudier plus finement la variation des paramètres sur l'état d'exfoliation.

4 Conclusion générale sur l'exfoliation par laser femtoseconde

Depuis quelques années, l'enjeu scientifique majeur sur la synthèse de graphène pousse les groupes de recherche à développer de nouvelles méthodes, toujours plus innovantes mais nécessitant tout de même un précurseur in fine répondant au cahier des charges imposé par ce matériau. Avec l'émergence de sources laser toujours plus performantes, le comportement avec des matrices carbonées a laissé entrevoir un moyen efficace de synthétiser des nanocarbones en milieu liquide, comme le graphène.

A notre connaissance, l'interaction entre le graphite fluoré et une source laser n'a jamais été mise en évidence. Souvent basées sur les oxydes de graphène comme précurseurs, les études ont seulement montré des mécanismes de réduction contrôlée, offerts par la résolution spatiale du spot laser. Ici, les différentes interactions avec un laser infrarouge femtoseconde ont été appréhendées en fonction de la fluence délivrée, à savoir l'énergie absorbée par unité de surface. Des hypothèses ont été émises au fil de l'étude sur les mécanismes possibles, notamment thermiques, semblables à ceux de l'exfoliation par choc thermique. Dans notre cas, le graphite hautement fluoré s'est imposé, avec des interactions de van der Waals affaiblies par la présence de fluor, comme propice à l'exfoliation ultérieure.

Après la fluoration du graphite, la première étape a donc été d'exposer le précurseur fluoré sous la source laser, pour une fluence la plus faible possible, et d'appréhender le résultat obtenu. Des structures linéaires ont été réalisées grâce à la station de microfabrication, menant à un changement de l'état de surface, passant d'un flocon blanc transparent à une matrice gravée noire. Synonyme de réduction et de recouvrement du caractère conducteur, cette surface a été caractérisée, afin de mettre en évidence le type de structure obtenue. La spectroscopie Raman a montré que l'irradiation entrainait une phase de réduction de surface, mais aussi une légère déstructuration de la surface au niveau du passage du laser. Avec un signal typique d'un carbone fonctionnalisé défectueux, cette indication corrèle parfaitement avec une mesure rapide de la résistance intrinsèque du matériau, passant d'une valeur infinie à cause du caractère isolant à plusieurs kiloohms. Afin d'apprécier la profondeur de pénétration du faisceau laser, sa résolution spatiale, des analyses en configuration confocale ont été menées, pour aboutir sur une corrélation avec la taille du spot déterminée par la loi d'Abbe appliquée aux paramètres expérimentaux utilisés. Efficient sur une dizaine de microns dans le plan, mais aussi en profondeur, le faisceau laser peut être focalisé sur un élément de volume défini, pas nécessairement en surface du substrat fluoré, ce qui peut être intéressant pour certaines applications, avec des cœurs conducteurs par exemple. La microscopie et les

analyses EDX ont confirmé cette déstructuration et la diminution de la quantité de fluor greffé en surface, mais n'ont pas révélé d'exfoliation efficace.

Suite à cela, la fluence a été légèrement augmentée, afin de voir si cette variation de morphologie lors de la réduction spatialement sélective pouvait être amplifiée avec l'énergie, et aboutir sur une expansion de la matrice fluorocarbonée. Hélas, la formation directe de trous à la surface du précurseur est venue anéantir le mécanisme envisagé, et la possibilité d'exfolier. Des analyses par Microscopie Electronique à Balayage ont néanmoins mis l'accent sur l'intervention de phénomènes radiatifs lors de l'absorption de la lumière par l'échantillon, et donné deux indications. Premièrement, la présence d'une fissure relativement grande (plusieurs centaines de microns) proche de la cavité témoigne d'une génération de gaz, fluorés dans ce cas-là, dans l'espace interfeuillet, par décomposition thermique de fragments de feuillets de fluorographène initiaux. La surpression, source de gonflement du matériau, entraine donc cette spécificité à la surface du matériau, à laquelle est ajoutée une certaine auréole, centrée au niveau de l'ablation. L'effet de charge différent sous le microscope a entrainé des mesures EDX à la surface, témoignant d'un gradient de concentration entre le trou complètement réduit, et la périphérie de cette auréole, 500 microns plus loin, avec le rapport F/C initial. Bien que ne répondant pas à notre objectif, le panel de clichés réalisé a tout de même mis en lumière un comportement intéressant pour certaines zones orientées dans la même direction que le faisceau laser. Partiellement exfoliés, avec une structure feuilletée, ces domaines ont poussé à investiguer une possible orientation préférentielle pour la suite.

Placés cette fois-ci de telle sorte que l'irradiation se fasse sur l'espace interfeuillet directement, les flocons de graphite hautement fluoré, après quelques millisecondes à forte fluence, ont subi une expansion volumique très importante, combinée à un noircissement du matériau. Les diverses caractérisations physico-chimiques de la poudre ont souligné une structure carbonée exfoliée, touchant la totalité des grains sur toute leur longueur. Les parois très fines observées en microscopie sont confirmées par les analyses en spectroscopie Raman indiquant la présence de quelques feuillets empilés. Ce résultat intéressant confirme cette orientation préférentielle évoquée précédemment, avec des mécanismes complètement différents selon que l'énergie soit absorbée dans le plan des feuillets fluorés, ou davantage dans l'espace interfeuillet. La dynamique de génération et de propagation des produits volatils de décomposition doit être différente, et ainsi aboutir sur des structures expansées ou non.

Le changement de morphologie du précurseur, passant de flocons à de la poudre micrométrique, a permis de s'affranchir de cette orientation préférentielle. L'exposition directe

a mis en évidence le mouvement des particules à la surface après irradiation, par propulsion des feuillets parfois sur plusieurs centaines de microns. Néanmoins, la limite de cette méthode, malgré le fait que le rendement de particules générées pouvait être important, s'est révélée au niveau de la récupération, mais aussi du nombre de particules obtenues. Il a alors fallu adapter une technique adaptée pour la structure de surface par procédé laser, à savoir la méthode LIFT. Initialement destinée à la réalisation de nanostructuration de surface par transfert et dépôts contrôlés, cette manière de mise en forme a été extrapolée à l'exfoliation possible d'un dépôt de graphite hautement fluoré, et les résultats structuraux ont souligné l'efficience du mécanisme. Le signal Raman démontre un matériau relativement désordonné, avec une fonctionnalisation résiduelle, mais souligne aussi un matériau graphénique intéressant, avec une bande Raman 2D assez intense, confirmé par la microscopie électronique, à balayage ou à transmission. Le choc laser est sans ambiguïté propice à la création de fluorocarbones volatils, et donc à l'exfoliation.

Pour finir, des essais de synthèse de nanoparticules par ablation en milieu liquide (PLAL) ont été réalisés, en opposant un graphite pur à un graphite fluoré (Annexe 4). Sous flux dynamique d'eau pure en circuit fermé, l'irradiation conduit à la formation de nombreuses bulles de solvant, accompagnées de particules venant teinter la suspension. Les premières analyses ont montré l'obtention de nanoparticules en grande majorité certes, mais de structures différentes selon le précurseur. L'intérêt du fluor, visiblement actif, reste encore à définir selon les particules souhaitées in fine.

Cette versatilité de l'interaction laser/graphite fluoré mis en évidence lors de cette étude novatrice montre une fois de plus que ce précurseur est très intéressant, encore plus combiné à un rayonnement lumineux. Que ce soit l'aspect réduction de surface spatialement contrôlée ou encore l'exfoliation de différentes matrices graphitiques hautement fluorées, l'utilisation d'un laser femtoseconde ouvre le champ des possibilités pour intégrer de tels matériaux, avec une chimie de surface mais aussi une structure bien définies.

5 Discussion et comparaison des méthodes d'exfoliation de graphite fluoré

Maintenant que les trois méthodes d'exfoliation de graphite fluoré ont été exposées, il convient de dresser un bilan comparatif, proposant un résumé pour chacune, accompagné des avantages qu'elle propose, mais aussi les limites, selon le type de matériau désiré.

Il est important d'avoir à l'idée que selon les mécanismes mis en jeu lors de l'exfoliation, le taux de fluor greffé au sein du précurseur graphitique a joué un rôle important, et l'optimisation de la fluoration, spécialité du laboratoire depuis de nombreuses années mais tout de même chronophage, a nécessité beaucoup d'expériences. Une répartition contrôlée nécessite de travailler dans une gamme de températures, de quantités de fluor mais aussi de temps de contact relativement restreinte, et cette recherche de la stœchiométrie idéale ne sera que bénéfique pour l'exfoliation ultérieure.

Pour la synthèse de graphène fluoré, en quantité relativement importante, l'exfoliation en milieu liquide est très efficace, et se présente comme une méthode de choix. Déjà exploitée sur du graphite pur, l'exfoliation électrochimique est une méthode efficace. Dans notre cas, l'intérêt du fluor se situe ici au niveau de l'ouverture de l'espace interfeuillet, favorisant la co-intercalation des molécules d'eau pour une électrolyse ultérieure. La délamination progressive des feuillets de graphène va donc générer des plans de carbone ayant une taille directement liée à la qualité du précurseur. Ici, le graphite flexible n'est pas forcément le graphite de meilleure qualité, mais il permet de travailler avec de grandes quantités, en plus de sa mise en forme aisée pour l'exfoliation des électrodes. Autrement dit, les défauts structuraux possibles induits par cette méthode se situent davantage au niveau de la fonctionnalisation finale. Cette dernière, relativement contrôlable par la paramétrisation des phases de réduction (tension négative) appliquées, s'avère très intéressante puisque la concentration résiduelle demeure façonnable selon l'application visée. L'étape de réduction électrochimique est mise à profit par sa modularité selon les paramètres appliqués. Néanmoins, pour des raisons d'hydrophobicité, mais aussi de conductivité électronique amoindrie, un graphite hautement fluoré n'est pas envisageable pour l'exfoliation électrochimique, ce qui implique des feuillets in fine uniquement décorés de quelques pourcents de concentration atomique en fluor.

L'utilisation de graphite hautement fluoré, assimilable à une phase $(CF)_n$ pure, avec chaque atome de carbone lié à un atome de fluor de façon covalente, peut être souhaitable pour deux raisons. Premièrement, dans le cas d'un objectif de synthétiser le célèbre fluorographène, monoplan de carbone complètement fluoré, il est forcément nécessaire de partir d'une matrice hautement fluoré. Pour cela, bien évidemment, le mécanisme d'exfoliation ne doit pas mettre en jeu de possibles phénomènes de réduction, par réaction avec le milieu, qu'il soit liquide ou gazeux, et ainsi éviter les ambiguïtés sur cette dénomination souvent utilisée à tort. Au niveau de cette thèse, dont le titre fait référence à « graphène », l'idée était de pouvoir tangenter tout de même le « fluorographène ». Avec une activation thermique

externe, comme montré dans le premier chapitre expérimental, le terme de « graphène fluoré » est plus adapté puisque des produits de décomposition de type fluorocarbones volatils sont générées à haute température, permettant l'exfoliation volumique de la matrice en cas de chauffe rapide. A ce phénomène s'accompagne ensuite une réduction des liaisons C-F restante, jusqu'à obtention d'un composé de formule générale CF_x, x étant très petit devant 1. Malgré le fait que certaines expériences se dérouleraient au sein d'une atmosphère gazeuse ambiante, l'interaction avec un laser a montré un comportement thermiquement activé par absorption du faisceau, contrairement aux effets vibrationnelles hypothétiques. Cela implique donc des feuillets partiellement réduits, même si certaines zones paraissent qualitativement encore très fluorées après l'expansion volumique.

Les analyses physico-chimiques ayant été faites précédemment, indépendamment pour chaque produit obtenu, il est maintenant temps de les confronter entre-elles (**Figure 94**). Pour cela, la spectroscopie Raman se présente comme un indicateur pertinent.

Il est tout de même important de noter que les précurseurs graphitiques de départ sont différents en termes de cristallinité, avec un HOPG d'un côté et un graphite expansé compressé de l'autre, et donc de défauts structuraux possibles.

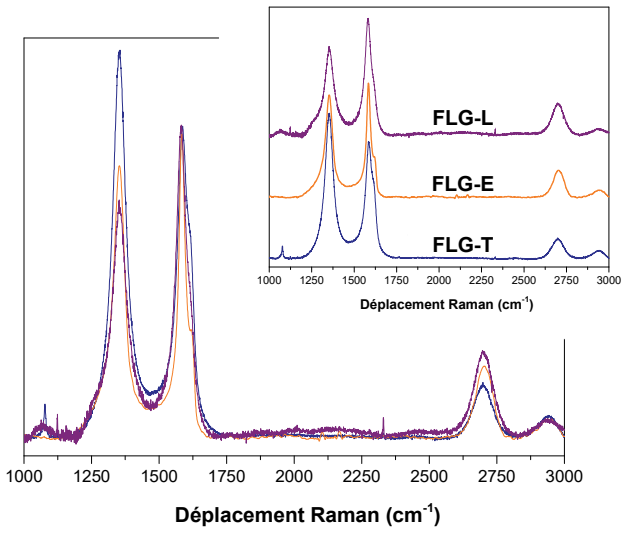


Figure 94 – Comparaison des spectres Raman enregistrés à 514 nm pour les produits obtenus selon les trois méthodes d'exfoliation de graphites fluorés

Pour la suite des résultats, les échantillons ont été désignés par :

- « FLG-T » pour « Graphène multifeuillet par exfoliation Thermique » ;
- « FLG-E » pour « Graphène multifeuillet par exfoliation Electrochimique » ;
- « FLG-L » pour « Graphène multifeuillet par exfoliation Laser ».

Un traitement mathématique qualitatif a été réalisé sur les valeurs expérimentales, afin d'extraire les intensités pour la bande G, située à 1585 cm^{-1}, semblables. Comme on peut le voir à la fois sur la **Figure 94**, mais aussi le **Tableau 21**, au niveau de la bande D tout d'abord, située à 1350 cm^{-1} et caractéristique des défauts structuraux dans les plans de graphène, l'intensité selon la méthode peut être relativement différente. En effet, il est notable que l'intensité pour l'exfolié par voie thermique est nettement supérieure, d'un facteur 1,7, par rapport à la référence FLG-L prise arbitrairement. Le nombre de défauts structuraux est donc important par cette méthode, en partie expliqué par la génération volumique massive de produits de décomposition fluorés, venant dégrader les feuillets et laisser des liaisons pendantes partiellement insaturées à la surface. L'énergie échangée n'a pas été suffisamment élevée pour aider à la reconstruction des liaisons $C(sp^2)$-$C(sp^2)$.

Tableau 21 – Comparaison des paramètres de traitement numérique appliqué à chaque spectre, avec la position et l'intensité des quatre bandes caractéristiques

	Bande D		Bande G		Bande D'		Bande 2D	
	Position (cm^{-1})	*Intensité (u.a.)*	*Position (cm^{-1})*	*Intensité (u.a.)*	*Position (cm^{-1})*	*Intensité (u.a.)*	*Position (cm^{-1})*	*Intensité (u.a.)*
FLG-T	1350	4835(20) *(+1890/ref)*	1585	3910(20)	1617	2572(20) *(+820/ref)*	2699	754(20) *(-421/ref)*
FLG-E	1351	3493(10 *(+548/ref)*	1585	3910(20)	1619	1435(10) *(-317/ref)*	2701	990(10) *(-275/ref)*
FLG-L	1353	2945(20) *(ref)*	1582	3910(20)	1615	1752(20) *(ref)*	2699	1175(20) *(ref)*

Partant de composé hautement fluoré, les expériences réalisées par voie thermique ou voie laser permettent d'aboutir sur des matériaux fonctionnalisés, que ce soit majoritairement avec des fonctions fluorées mais aussi des fonctions oxygénées, par saturation des liaisons pendantes créées. Cette observation, déduite directement de l'évolution de la bande D', montre un certain attrait pour ces méthodes de synthèse « hors-liquide » de particules graphéniques fluorées. De son côté, l'exfoliation électrochimique est basée sur un composé de formule générale $CF_{0,3}$, pour toutes les raisons évoquées précédemment, avec des mécanismes de réduction contrôlée, induit forcément une quantité de fluor in fine plus faible.

Enfin, d'une manière générale, la bande 2D quelque soit le matériau, reste moyennement intense, et assez large, avec des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de 60-70 cm^{-1},

ce qui s'apparente davantage à des matériaux graphéniques désordonnées. La position, mais aussi l'allure isotropique confirmée par le traitement numérique de déconvolution des spectres, rendent ces structures très intéressantes, conforté par les analyses MEB et MET.

Néanmoins, en termes de quantité produite par expérience d'exfoliation de graphite fluoré, des différences majeures sont à souligner. En effet, l'exfoliation électrochimique, réalisée en milieu liquide, se veut plus adaptée à la production de masse de matériau, avec des surfaces de graphite fluoré converti plus importantes. Cette méthode, nécessitant des ions solvatés dans l'électrolyte, inflige donc le recours à des traitements de lavage/filtration et centrifugation ultérieurs, ce qui rallonge les étapes de synthèse, parfois coûteuses en énergie et en temps. Au niveau du traitement thermique rapide, un dispositif en flux continu pourrait permettre d'obtenir de grande quantité de matériau, avec notamment une avancée progressive de matière au sein d'un réacteur déjà à la température idéale (> 650 °C), permettant d'exfolier et d'évacuer le composé pulvérulent. Malgré le fait que la structure soit relativement défectueuse, l'exfoliation par choc thermique génère des particules très expansées, intéressantes pour la lubrification notamment, combiné à l'aspect fluoré, mais aussi pour des exfoliations supplémentaires en milieu organique notamment pour la création de films. Pour finir, malgré les résultats encourageants mis en évidence pour la technologie laser femtoseconde, les mécanismes nécessitent encore d'être éclaircis et confirmés, notamment sur la notion d'orientation du précurseur. Néanmoins, l'utilisation de graphite hautement fluoré pulvérulent offre de belles perspectives à cette approche laser.

De manière générale, les trois méthodes d'exfoliation de graphite fluoré ont été confrontées entre-elles, afin de mieux dégager les avantages, mais aussi les inconvénients, qu'elles proposent, au sein du **Tableau 22**. Certaines expériences n'ont pas été menées, et donc l'appréciation reste assez personnelle. Les cases grisées font ressortir ma projection compte tenu des résultats acquis lors des expériences.

Tableau 22 – Résumé de la comparaison des trois méthodes d'exfoliation de graphite fluoré

	Thermique	**Electrochimique**	**Laser**
Nature du précurseur			
Graphite pur	X	√	√
Graphite fluoré	√	√	√
Graphite hautement fluoré	√	X	√
Nanocarbones	X	≈	√

Nanocarbones fluorés	√	≈	√
Dispositif expérimental			
Simplicité du montage	+++	++	-
Coût global	+++	+++	-
Matériau synthétisé			
Quantité de production	+++	+++	≈
Qualité	FLG	FLG	FLG
Fluor résiduel	√	X	√

Références

[1] Russo, P., Hu, A., Compagnini, G. et al., *Femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite: a green route for large-scale production of porous graphene and graphene quantum dots.* Nanoscale, 2014. **6**(4): p. 2381-2389.

[2] Emery, N., Hérold, C., d'Astuto, M. et al., *Superconductivity of bulk CaC_6.* Physical Review Letters, 2005. **95**(8): p. 087003.

[3] Zhang, Y., Guo, L., Wei, S. et al., *Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction.* Nano Today, 2010. **5**(1): p. 15-20.

[4] Evlashin, S., Dyakonov, P., Khmelnitsky, R. et al., *Controllable laser reduction of graphene oxide films for photoelectronic applications.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(42): p. 28880-28887.

[5] Nair, R.R., Ren, W.C., Jalil, R. et al., *Fluorographene : A two-dimensional counterpart of Teflon.* Small, 2010. **6**(24): p. 2877-2884.

[6] Ferrari, A.C., *Raman spectroscopy of graphene and graphite : disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects.* Solid State Communications, 2007. **143**(1–2): p. 47-57.

[7] Ferrari, A.C.,Robertson, J., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.* Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.

[8] Bohandy, J., Kim, B.F., Adrian, F.J. et al., *Metal deposition at 532 nm using a laser transfer technique.* Journal of Applied Physics, 1988. **63**(4): p. 1158-1162.

[9] Delaporte, P.,Alloncle, A., *Laser-induced forward transfer: A high resolution additive manufacturing technology.* Optics & Laser Technology, 2016. **78**: p. 33-41.

Conclusion générale

Les graphites fluorés se présentent comme une nouvelle famille de précurseurs intéressants pour la synthèse de graphène, ou de graphène fluoré. La versatilité de la fluoration pour les obtenir est un atout pour ajuster les propriétés physicochimiques, en particulier l'hydrophobie, le caractère isolant électronique et la répartition des atomes de fluor dans la matrice carbonée en fonction de la voie d'exfoliation envisagée. Ainsi diverses méthodes, fluoration directe avec le fluor moléculaire ou à partir d'un agent fluorant (TbF_4, XeF_2), peuvent être choisies. Les graphites fluorés (GF) se singularisent des autres précurseurs de l'exfoliation, notamment des oxydes de graphite (GO), par une chimie de surface plus restreinte avec une diversité de fonctions réduite, seuls des liaisons C-F et à des degrés moindres des groupements CF_2 et CF_3 peuvent être présents. Les modes d'empilement des plans fluorocarbonés sont moins complexes que dans les graphites oxydés de par la présence quasi exclusive de liaisons C-F. Les stabilités chimiques et thermiques confèrent aux graphites fluorés un autre avantage : il n'y pas d'impact de l'hydratation contrairement au GO. Ces caractéristiques simples du précurseur GF facilitent la compréhension des mécanismes d'exfoliation. Nous nous sommes attachés à élucider ceux-ci pour les diverses voies d'exfoliation envisagées, en considérant tout particulièrement le devenir du fluor dans le processus : i) libéré sous forme de gaz (espèces fluorocarbonées de type CF_4, C_2F_6, …) dans les voies thermiques et assistée laser, ou d'ions fluorures pour le procédé électrochimique, le fluor participe à la séparation des feuillets de graphène ou ii) est conservé dans la matrice carbonée. En effet, La présence de fluor en fin d'exfoliation, même en faible concentration, peut induire des variations des propriétés intrinsèques du graphène, notamment au niveau de la structure électronique avec une ouverture du gap, favorable au développement et à l'intégration de ce matériau. Diluées dans les plans carbonés, les liaisons C-F voient leur covalence affaiblie par hyperconjugaison avec les carbones sp^2 voisins [1] ; elles peuvent être mises à profit dans des applications où leur rupture est nécessaire, capteurs ou détecteurs. Par exemple, une irradiation gamma peut les rompre et induire un saut de conductivité traduisant une dose dans un dosimètre. L'affaiblissement de la liaison C-F dans des plans carbonés déjà séparés conduit à des lubrifiants solides exprimant leurs excellentes propriétés tribologiques dès le début du frottement, avec l'établissement rapide d'un tribofilm. Enfin, la présence de fluor peut stabiliser chimiquement un carbone de haute surface spécifique vis-à-vis de l'environnement, l'électrolyte dans un dispositif de stockage de l'énergie, supercondensateur ou pile à combustibles, ou l'eau dans un capteur de gaz de la pollution atmosphérique. Le carbone sera ainsi moins sensible à l'oxydation.

Durant ce travail des précurseurs en graphites fluorés de natures différentes ont été testés selon la voie d'exfoliation considérée. Les différences résident d'une part dans la forme, HOPG fluoré massif ou GF en poudre pour les exfoliations thermique et assistée laser, ou

graphite flexible fluoré (exfoliation électrochimique) et, d'autre part, dans le taux de fluor, élevé et proche de CF_1 pour les exfoliations thermique et assistée laser, mais faible (optimum à $CF_{0,3}$) pour le procédé électrochimique.

Dans une optique de synthèse de graphite hautement fluoré, synonyme d'une phase $(CF)_n$ avec des empilements de type (FCF/FCF), la fluoration a été optimisée pour un précurseur très cristallisé, à savoir un HOPG. Réalisant une fluoration directe dynamique (flux dans un circuit ouvert), afin d'amplifier le phénomène de diffusion et de pouvoir convertir les atomes de carbone de cœur de la matrice en sp^3 par formation de liaison C-F, l'optimisation du temps et de la température a permis d'atteindre ce composé modèle CF_1. Le comportement thermique de ce matériau, ultérieurement envisagé comme précurseur, a été étudiée. L'idée sous-jacente était de faire subir un choc thermique au précurseur, en se basant sur la génération de fluorocarbones volatils, déjà mis en évidence précédemment [2]. L'objectif était de renforcer la compréhension de l'évolution structurale en température, par un triptyque d'analyses complémentaires, grâce auxquelles une température pivot s'est démarquée. Au-delà de 600-650 °C, les variations structurales mais aussi chimiques s'opèrent, et c'est autour de cette gamme de températures cibles que le développement du dispositif expérimental s'est réalisé. Avec une montée en température rapide (de l'ordre de 10 °C/min), sous atmosphère inerte, l'exfoliation s'est produite d'une manière « détonante », avec la génération de gaz induisant une expansion volumique massive dans tout l'espace disponible. Une nanotexture particulièrement intéressante en résulte dans un composé faiblement fluoré. Les propriétés tribologiques des précurseurs et exfoliés se caractérisent par des coefficients de frottement tout aussi bas après formation du tribofilm malgré une concentration finale beaucoup plus faible en fluor dans l'exfolié ($CF_{0.05}$ contre CF_1). L'aspect le plus intéressant dans un contexte de compréhension des mécanismes de lubrification, est l'obtention de ces coefficients de frottements faibles dès le début du frottement grâce à la séparation des feuillets. Un graphite fluoré conventionnel requière une période d'induction plus longue durant laquelle l'exfoliation et la défluoration s'opèrent. Période d'induction longue signifie usure des pièces mécaniques, c'est ce qu'évitent les graphènes exfoliés.

Pour une méthode d'exfoliation en milieu liquide par voie électrochimique, avec une ambition de protocole permettant une production plus importante, un graphite flexible a été utilisé en raison de sa facilité de mise en forme. Grâce à une fluoration statique (réacteur fermé), un panel représentatif de graphites fluorés a été obtenu ; ceci a permis de déterminer la stœchiométrie idéale du précurseur, notamment en termes de conductivité électronique, nécessaire à la polarisation au sein de la cellule électrochimique, mais aussi de mouillabilité avec la présence de fluor, source d'hydrophobicité. Un rapport atomique F/C autour de 0,3 s'est révélé le plus efficient pour l'exfoliation électrochimique. Du fait de la spécificité liée à la

présence de fluor, l'application pour un graphite fluoré de conditions standards admises dans la littérature pour l'exfoliation du graphite a été infructueuse ; l'application d'une tension continue positive ne permet pas l'exfoliation. Une phase d'initiation est nécessaire par application d'une tension négative, source de réduction. Elle doit être renouvelée pour propager l'exfoliation au cœur de l'électrode. Ainsi, un mode pulsé, avec une alternance de tensions positive et négative [-10V /+10V] a été optimisé pour un électrolyte aqueux déterminé comme le plus efficace pour un graphite fluoré, à savoir une solution d'acide sulfurique 1M. En confirmation de la coloration noire de l'électrolyte liée à la dispersion de nanoparticles carbonées et de la consommation de l'électrode de travail, la caractérisation a montré la formation de graphène possédant peu de feuillets, avec une très légère fonctionnalisation résiduelle. La densité de charges surfaciques négatives liées à la présence de fluor résiduel, permet une mise en forme en films par électrophorèse de suspensions en milieu organique. Comme exemple représentatif d'une valorisation des graphènes obtenus, la préparation de composites hydroxyde doubles lamellaires (HDL)@Graphène a alors été envisagée, par alternance de couches, pour un mélange optimisé des deux matériaux. Ce composite se présente comme une matière active intéressante pour des applications électrochimiques de type supercondensateurs pseudo-capacitifs.

L'étude d'un concept complètement nouveau, non décrit dans la littérature, impliquant l'interaction d'un faisceau laser femtoseconde avec un graphite fluoré est resté plus exploratoire compte tenu du nombre de paramètres ajustables, dont la puissance laser, le milieu d'exfoliation, le procédé de récupération des nanoparticules, … sans parler de la nature du précurseur. Ceux-ci sont aussi un gage de versatilité du procédé. Une première partie du travail, chronophage, s'est orientée autour de la mise au point du système laser/station de microfabrication. Suite à cela, l'interaction laser/GF a été appréhendée à basse puissance avec un graphite hautement fluoré et l'irradiation a immédiatement conduit à des phénomènes de réduction de surface, très intéressants pour de possibles circuits électriques à géométrie complexe. L'augmentation de puissance a conduit à la formation de trous à la surface, par décomposition thermique localisée et absorption importante de l'énergie du faisceau par le matériau. L'exfoliation n'était que très partielle et localisée sur certains domaines, orientés dans le même sens que le faisceau laser, soulignant le rôle majeur de l'anisotropie du précurseur. Une orientation transversale génère au contraire une expansion volumique importante sous irradiation et conduit à une nanotexture assez similaire à celle obtenue par choc thermique. Loin d'être un inconvénient, l'anisotropie s'est avérée bénéfique mais nécessite une orientation et donc une limitation en quantité de graphène produit. Afin de s'affranchir de ces effets d'orientation, un précurseur hautement fluoré sous forme pulvérulente a logiquement été considéré impliquant des contraintes pour la récupération des

nanoparticules. La méthode LIFT permet de les contourner et de produire des graphènes de qualité équivalente à l'exfoliation électrochimique. La qualité du graphène produit est encourageante mais les quantités produites restent faibles, de l'ordre de quelques milligrammes. Les efforts futurs devront se focaliser sur le scale-up du procédé (mise à l'échelle). Le champ des possibles est vaste et nos travaux incitent à poursuivre dans cette voie.

Les applications des (nano)carbones fluorés sont potentiellement nombreuses et couvrent tout le domaine de taux de fluoration x dans CFx (x=F/C). Les graphènes fluorés (x<1) et fluorographène (x=1) s'incluent dans ces utilisations potentielles. Les modes de synthèse, du précurseur et la voie d'exfoliation, devront être choisis selon le taux de fluoration désiré et les propriétés requises pour l'application ; nos travaux complètent les voies existantes, exfoliations mécanique (M) et en milieu organique liquide (MOL). Plusieurs cas de figure sont à considérer :

- pour les taux de fluoration élevés ($0,8 < x \leq 1$), l'application phare des CFx est l'utilisation en cathode de batterie primaire lithium, les liaisons C-F étant électrochimiquement actives. Nos méthodes ne peuvent substituer les voies M et MOL, car les exfoliations thermique (T), électrochimique (E) et assistée laser (AL) induisent une défluoration. Par contre, une post-fluoration sous F_2 à basse température de graphite fluoré basse température exfolié par choc thermique, conduit à des matériaux cathodiques intéressants avec une densité d'énergie intéressante [3]. La séquence fluoration/exfoliation/post-fluoration, certes complexe, pourra être testée sur des GF covalents pour évaluer si le gain en densité d'énergie justifie l'effort de synthèse. La présence de défauts dans les plans de graphène fluorés peut induire des extra-capacités comme l'a montré une thèse récente [4]. Enfin, le maintien d'une part de carbones hybridés sp^2 favorise les densités de courant, la séquence fluoration/exfoliation/post-fluoration peut donner un contrôle sur cet aspect.

- Il était admis que l'application en lubrification comme additifs de faible coefficient de frottement, nécessitait des taux de fluoration moyens et élevés ($x > 0,2$) pour atteindre les coefficients de frottement les plus bas. Nos travaux prouvent que des taux de fluoration faibles sont aussi efficaces dans les GF exfoliés avec, en outre, une période d'induction quasi instantanée limitant l'usure.

- pour les taux de fluoration faibles, les voies T, E et AL développées dans ce travail trouvent leur utilité. Elles génèrent ces taux du fait de la simultanéité de l'exfoliation et de la défluoration. Sous condition d'une mise à l'échelle et d'une production plus importante, les matériaux produits de surface spécifique élevée, stabilisés et hydrophobes de par la présence de fluor peuvent être envisagés comme matériaux sensibles de capteurs, de dosimètres,

d'électrodes ou de support pour le stockage de l'énergie (supercondensateurs et piles à combustible).

Nos travaux s'étant focalisés sur les aspects synthèse, ces applications n'ont été abordées que de manière préliminaire, comme la lubrification (chapitre 2), les hybrides HDL/graphène (supercondensateurs pseudo-capacitifs au chapitre 3). Elles constituent autant de perspectives à ce travail.

[1] Sato, Y., Itoh, K., Hagiwara, R. et al., *On the so-called "semi-ionic" C–F bond character in fluorine–GIC.* Carbon, 2004. **42**(15): p. 3243-3249.

[2] Dubois, M., Guerin, K., Ahmad, Y. et al., *Thermal exfoliation of fluorinated graphite.* Carbon, 2014. **77**: p. 688-704.

[3] Sharma, N.,Peterson, V.K., *Overcharging a lithium-ion battery : Effect on the Li_xC_6 negative electrode determined by in situ neutron diffraction.* Journal of Power Sources, 2013. **244**: p. 695-701.

[4] Inagaki, M., Tashiro, R., Washino, Y. et al., *Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**(2): p. 133-137.

Annexes

1 Annexe 1 : Techniques de caractérisation

1.1 Spectroscopie RMN du solide

1.1.1 Généralités

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique de spectroscopie moléculaire qui met à profit les interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins. Elle permet de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin I différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples : ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F, I = 1/2 contrairement à ^{16}O et ^{12}C, I = 0).

La RMN a été découverte en 1946 suite aux nombreux progrès réalisés dans différents domaines tels que l'électronique ou la production de radio fréquences. Elle consiste à détecter les variations de l'aimantation des noyaux d'une substance sous l'action d'un champ magnétique extrêmement puissant et d'une onde électromagnétique excitatrice.

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe B_0, et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de 2I + 1 niveaux énergétiques.

C'est entre ces niveaux que l'on induit les 2I transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor : $\upsilon_0 = \gamma B_0/2\pi$ (γ est le rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique γ qui est une grandeur intrinsèque du noyau considéré : elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique B_0 qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience de RMN. Cette méthode est non-destructive, elle est souvent réalisée en phase liquide et homogène.

A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide ; dans la plupart des cas, ils ne peuvent pas moyenner entièrement les interactions anisotropes qui sont parties intégrantes du spectre RMN : la présence simultanée de plusieurs interactions

isotropes conduit alors à un élargissement considérable des transitions. Celui-ci peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (M.A.S. : *Magic Angle Spinning*). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de 54,74° (angle magique) par rapport au champ magnétique statique B_0 ; le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ce qui conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et une meilleure résolution des spectres.

L'originalité de cette technique dans la caractérisation des polymères traités par les procédés de fluoration sera explicitée dans la suite de cette partie.

1.1.2 La théorie

Une population N de noyaux atomiques placés dans un champ magnétique B_0 constitue un véritable oscillateur de fréquence propre ω_0. Lorsque cet oscillateur est soumis à l'action d'une onde électromagnétique, il absorbe son énergie puis la dissipe par relaxation. Si la fréquence de l'onde est égale à ω_0 alors l'absorption de l'énergie sera maximale. La relaxation permet l'étude de ce phénomène.

Deux modèles vont décrire la résonance magnétique nucléaire. Le premier, le modèle quantique, est une description du niveau atomique, au contraire du second, le modèle classique, qui propose une vision plus globale du phénomène. Seule la description classique sera abordée afin de simplifier le plus possible la description de cette technique.

Il faut tout d'abord rappeler que le noyau d'un atome possède un moment magnétique *m* soumis à un couple de force lorsqu'il est placé dans un champ magnétique B_0. Les équations de la mécanique classique permettent de prévoir le mouvement du vecteur *m*. Celui-ci possède un mouvement de rotation dont le moment angulaire est parallèle au champ B_0. Ce mouvement est appelé mouvement de précession de Larmor à la vitesse ω_0 (ou à la fréquence ν_0) (**Figure 95**).

En outre, des noyaux identiques tournent à la même vitesse et dans le même sens. Projeté sur l'axe Oz parallèle à B_0, leurs vecteurs ne peuvent prendre que deux orientations différentes m=± ½ (cas le plus simple, lorsque I=1/2 pour ^{1}H, ^{19}F et ^{13}C), les autres étant interdites. La relation de Larmor relie alors la fréquence à l'intensité du champ magnétique (équation **(1)**).

$$\boldsymbol{\omega = \gamma B_0} \qquad \textbf{(1)}$$

Cette relation fait intervenir la grandeur γ qui définit le rapport gyromagnétique. Il est caractéristique du noyau étudié. Le moment magnétique macroscopique M est relié à la

somme vectorielle de tous les moments élémentaires des noyaux composant l'échantillon. Les noyaux dit N_+ ont pour moment magnétique $m_+ = +\frac{1}{2}$ et ceux dit N_- $m_- = -\frac{1}{2}$.

Leur somme entraine donc un moment *M* qui est statistiquement orienté suivant B_0 car il représente la somme d'un très grand nombre de moments. La population des deux niveaux est régie par la loi de Boltzmann (équation **(2)**).

$$\frac{\mathbf{N_+}}{\mathbf{N_-}} = \mathbf{e}^{\frac{-\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)\mathbf{h\omega_0}}{\mathbf{kT}}} = \mathbf{e}^{\frac{-\mathbf{h\omega_0}}{\mathbf{kT}}} \qquad \textbf{(2)}$$

L'énergie d'un niveau résout l'équation (3).

$$\mathbf{E} = -\boldsymbol{\gamma}\mathbf{hmB_0} \qquad \textbf{(3)}$$

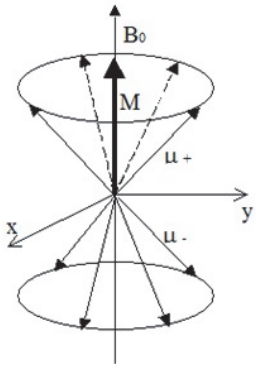


Figure 95. Mouvement du moment magnétique élémentaire M dans un champ magnétique B_0

Lorsqu'une onde électromagnétique oscillante est appliquée dans un solénoïde perpendiculaire à B_0, un champ magnétique oscillant B_1 perpendiculaire à B_0 est généré. Le moment magnétique *M* va alors s'incliner par rapport à O_z (et B_0) et tourner autour de B_0. Après l'arrêt de l'oscillation du champ B_1, le moment magnétique M, va reprendre sa position initiale c'est à dire parallèle à B_0.

Le basculement du moment magnétique nucléaire par rapport à sa position initiale est habituellement quantifié par l'angle parcouru plutôt que par l'énergie transférée nécessaire à ce basculement. Cet angle est proportionnel à l'intensité de l'onde et à la durée de son émission. Les intensités utilisées en RMN du solide (très intense) permettent des durées d'émission très brèves (quelques microsecondes). Il s'agit alors d'impulsions de radiofréquence, parfois appelées impulsions d'excitation. Ainsi, on parle d'impulsions de 30°, 90° ou 180°, lorsqu'à la fin de l'impulsion, l'aimantation a été basculée de 30°, 90° ou 180°. Des impulsions de 90° ou de 180° sont généralement utilisées (**Figure 96**).

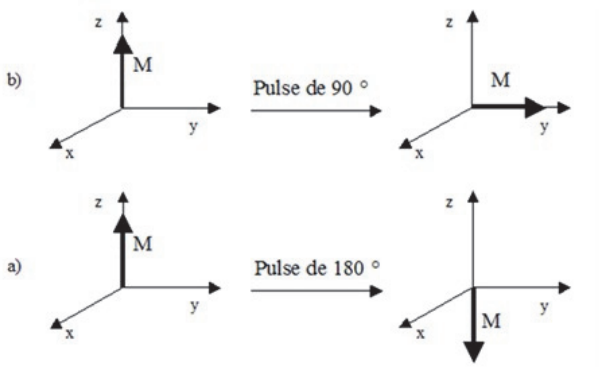


Figure 96. Exemples d'impulsions RMN : (a) impulsion de 180° et (b) et 90°

Le signal RMN enregistré correspond à la variation de l'aimantation lors de son retour à l'équilibre qui s'effectue selon une évolution complexe. Pour décrire ce retour à l'équilibre, il est important de définir deux composantes de l'aimantation nucléaire dans un repère O_{xyz} dont l'axe O_z est parallèle au champ magnétique et le plan O_{xy} représente un plan perpendiculaire (**Figure 97**).

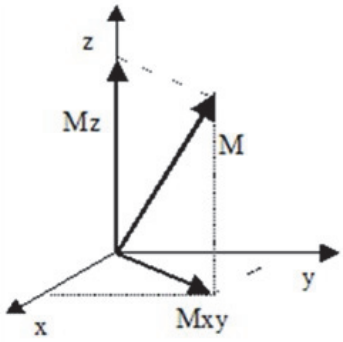


Figure 97. Décomposition du vecteur M en ses composantes longitudinales M_z et transversale M_{xy}

A chaque instant de son évolution, le vecteur moment magnétique peut être décrit par sa projection sur la direction de B_0 appelée composante longitudinale notée M_z, et sa projection sur le plan perpendiculaire à B_0 appelée composante transversale notée M_{xy}. A l'équilibre, la composante transversale est nulle, et la composante longitudinale a une valeur maximale M_0. Après une impulsion de 90°, la composante longitudinale est nulle et la composante transversale est maximale. Le retour à l'équilibre à partir de cette position peut être décomposé en deux mouvements élémentaires dits de précession et de relaxation.

1.1.2.1 Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay ou FID)

Sitôt écarté de sa position d'équilibre, le vecteur moment magnétique est animé d'un mouvement de rotation autour du champ magnétique B_0. Ce mouvement de rotation est

désigné sous le terme de précession. L'adjectif « libre » que l'on ajoute souvent au terme de précession fait référence à l'arrêt de la contrainte que représente l'impulsion d'excitation. La fréquence de ce mouvement de précession est égale à la fréquence de résonance de l'aimantation, donnée par la relation de Larmor.

1.1.2.2 La relaxation de l'aimantation nucléaire

Ce phénomène représente son retour proprement dit à la position d'équilibre. En d'autres termes, ce retour correspond à la disparition de l'aimantation transversale et à la récupération de l'aimantation longitudinale. Deux durées caractéristiques sont définies : l'une pour la récupération de l'aimantation longitudinale, l'autre pour la disparition de l'aimantation transversale.

1.1.2.3 Le temps de relaxation longitudinale T_1 (spin-réseau)

Après l'impulsion de radiofréquence, l'aimantation longitudinale retourne vers sa valeur d'équilibre. On montre que la vitesse de retour, noté dM_z/dt, de l'aimantation longitudinale est, à chaque instant t, proportionnelle à la différence entre l'aimantation longitudinale $M_z(t)$ et sa valeur d'équilibre M_0. Le coefficient de proportionnalité a la dimension inverse d'un temps, et est exprimé par la constante $1/T_1$ (équation **(4)**).

$$\frac{\mathbf{dM_z}}{\mathbf{dt}} = \frac{\mathbf{M_0 - M_z(t)}}{\mathbf{T_1}} \qquad \textbf{(4)}$$

La constante de temps T_1 définie par ces relations est appelée temps de relaxation longitudinale (ou temps de relaxation spin-réseau). Cette relation montre que si le temps T_1 est court, la vitesse de retour de l'aimantation est grande, ce qui signifie que l'aimantation longitudinale revient rapidement vers sa position d'équilibre, alors qu'un temps T_1 long signifie à l'inverse un retour lent vers la position d'équilibre.

Comme T_1 est un temps caractéristique d'échange entre les molécules et le réseau, il est fonction de la dynamique moléculaire et donc de la température. L'évolution du T_1 permet dès lors d'identifier les caractéristiques du mouvement.

1.1.2.4 Le temps de relaxation transversale T_2 (spin-spin)

A l'équilibre, l'aimantation transversale est nulle, puisque l'aimantation est strictement parallèle au champ magnétique. Dès la fin d'une impulsion de 90°, l'aimantation transversale commence à décroître. La décroissance est d'abord rapide puis d'autant plus lente que l'aimantation transversale diminue. Plus précisément, la vitesse de décroissance, notée

dM_{xy}/dt est, à chaque instant t, proportionnelle à l'intensité de l'aimantation transversale $M_{xy}(t)$ (équation **(5)**)

$$\frac{\mathbf{dM_{xy}}}{\mathbf{dt}} = \frac{\mathbf{M_{xy}(t)}}{\mathbf{T_2}} \qquad \textbf{(5)}$$

Là encore, la constante de proportionnalité a une dimension inverse d'un temps ; elle est notée $1/T_2$. Dans cette expression, le signe '-' signifie simplement que l'aimantation transversale décroît. Cette relation permet de définir la constante de temps T_2 appelée temps de relaxation transversale (ou temps de relaxation spin-spin).

Dans le cas d'un FID (signal temporel) possédant plusieurs signaux RMN issus de noyaux non équivalents, celui-ci devient extrêmement difficile à interpréter car les différentes contributions sont difficilement séparables. Une transformée de Fourier du signal temporelle est donc effectuée et un signal fréquentiel est obtenu, où toutes les contributions au FID se traduisent par autant de pics à des fréquences différentes.

Les spectres en RMN du solide reflètent en général les contributions des différentes interactions qui sont assez importantes dans les solides : Zeeman (interaction entre le spin nucléaire et le champ B_0), dipolaire (interaction dipôle – dipôle à travers l'espace), quadripolaire (spin > 1/2), déplacement chimique anisotrope (effets d'écrans). Il est donc essentiel, pour pouvoir obtenir des informations, de séparer ou de supprimer les effets des différentes interactions. Un certain nombre d'expériences RMN (séquences impulsionnelles) permet de supprimer ces interactions.

1.1.3 Les séquences RMN

1.1.3.1 La séquence « simple »

Il s'agit de la séquence la plus simple, elle consiste en une seule impulsion de 90°, la FID est enregistrée immédiatement après un temps mort dû à l'électronique (**Figure 98**). Le temps minimum entre deux séquences (appelé temps de recyclage d1) est égal à environ cinq fois T_1, temps nécessaire au rétablissement de l'aimantation selon z. Pour chaque composé et chaque noyau, les paramètres sont optimisés : la puissance de l'impulsion en fixant son temps entre 3,5 et 5,5 µs et le temps de recyclage.

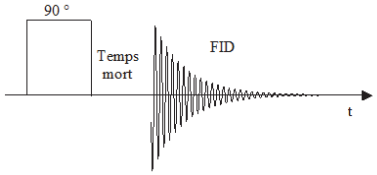


Figure 98. Représentation schématique de la séquence « simple »

1.1.3.2 La séquence de saturation-récupération

Cette séquence est utilisée pour mesurer le temps de relaxation spin réseau T_1. Pour ce faire la séquence utilise cinq impulsions de 90°, permettant de basculer l'aimantation dans le plan XY (saturation) (**Figure 99**). Une dernière impulsion de 90° permet d'enregistrer le FID après un temps variable (récupération). La courbe $M_z(t)$ est ainsi construite et l'équation suivante **(6)** permet d'en extraire la valeur T_1 (**Figure 100**).

$$\mathbf{M_z(t) = M_0 \times \left(1 - e^{\frac{-t}{T_1}}\right)} \qquad \textbf{(6)}$$

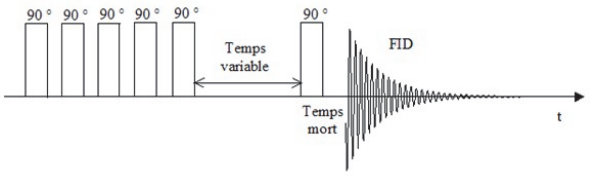


Figure 99. Représentation schématique de la séquence de saturation-récupération

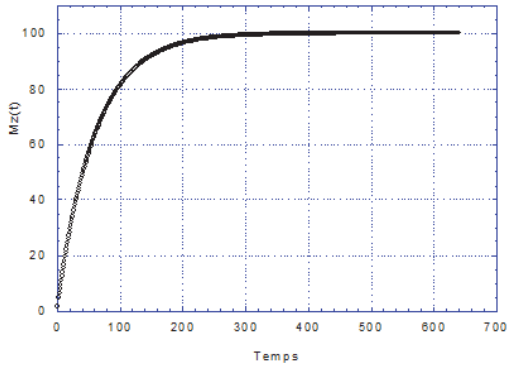


Figure 100. Courbe de récupération de l'aimantation après saturation

Déterminé par cette séquence, le temps de relaxation spin-réseau est de l'ordre de 500 ms pour des graphites fluorés.

1.1.3.3 La séquence d'écho solide

Les signaux RMN pour les solides étant dans la majorité des cas très courts, la non possession du début du FID, coupé par le temps mort situé entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition, peut s'avérer préjudiciable quand il s'agit de quantifier le nombre de noyaux impliqués. L'utilisation d'une séquence d' « écho solide » est alors indispensable. Elle permet de mesurer le signal complet en s'affranchissant du temps mort.

La séquence employée pour les solides est la suivante : deux impulsions de 90° déphasées de 90° séparées d'un temps τ. L'acquisition débute à ce même temps τ après la seconde impulsion (**Figure 101**).

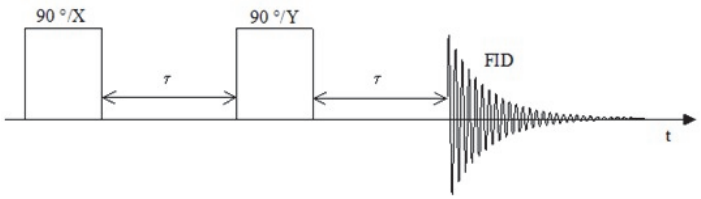


Figure 101. Représentation schématique de la séquence d'écho-solide

1.1.3.4 La séquence CP-MAS

Certains noyaux comme le proton ^{1}H ou le fluor ^{19}F possèdent une abondance élevée (100 % pour le fluor), contrairement à d'autres noyaux comme le carbone ^{13}C dont l'abondance est extrêmement faible (1,1 %) ainsi qu'un temps de relaxation spin-réseau long. Un allongement très important du temps d'acquisition pour ce type de noyaux est donc constaté.

La séquence de Polarisation Croisée (Cross-Polarisation) (**Figure 102**) consiste à transférer l'aimantation du noyau abondant (I) vers le noyau peu abondant (S). La condition de Hartmann-Hahn (équation **(7)**) permet l'échange entre les deux types de noyaux (des fluors vers les carbones avec I=^{19}F et S=^{13}C).

$$\boldsymbol{\omega = \gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S}} \qquad \textbf{(7)}$$

L'intensité du signal des carbones est alors augmentée d'un facteur égal à : $\frac{\gamma_I}{\gamma_S} = \frac{\gamma_F}{\gamma_C} = \mathbf{3,7}$.

De plus, le temps de répétition utilisé est, dans ce cas, égal à cinq fois le T_1 des fluors ; le temps de relaxation des carbones, plus long, n'est plus considéré.

La rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenner l'interaction dipolaire et supprime les composantes anisotropes du tenseur de déplacement chimique pour qu'une seule raie fine et unique correspondant au déplacement chimique isotrope soit présente.

En pratique, des bandes de rotation peuvent apparaitre. Elles sont séparées d'une valeur en Hz égale à la vitesse de rotation. Ces raies n'apparaissent que sur une largeur correspondant à la raie « statique ». Si une vitesse suffisamment élevée est utilisée, les bandes de rotation sont déplacées à l'extérieur de la raie et elles disparaissent.

Le problème des spectres ^{19}F réside dans un couplage dipolaire homonucléaire fort entre noyaux de fluor, entrainant des signaux très larges. La vitesse de rotation devrait donc être extrêmement élevée pour « éliminer » les bandes de rotation.

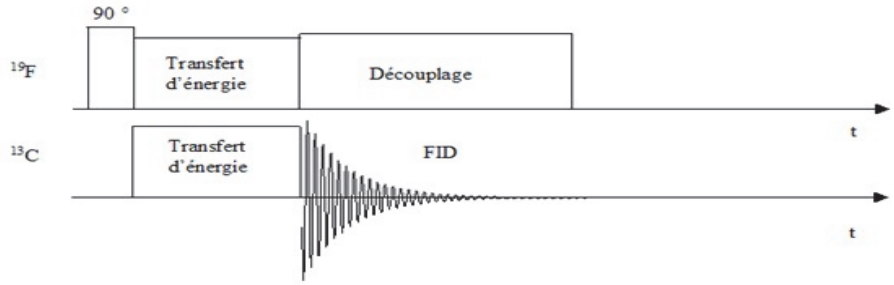


Figure 102. Représentation schématique de la séquence de Cross Polarisation (CP)

1.1.4 L'enregistrement des spectres RMN ^{19}F

La RMN est une technique particulièrement bien adaptée pour l'étude des matériaux fluorés. Elle permet d'étudier spécifiquement un noyau (^{19}F de nombre de spin nucléaire I = 1/2) pour leur identification au sein du matériau. La force des interactions entre les noyaux de fluor et de carbone renseigne sur la nature de la liaison C-F et donc, indirectement, sur l'état d'hybridation des atomes de carbone présents dans la structure. Les spectres RMN ont été

enregistrés en rotation à l'angle magique de 34 kHz grâce à une sonde Bruker spéciale fonctionnant avec des rotors de 4 mm. Ces mesures sont obtenues sur le spectromètre *Bruker AVANCE III* du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Université Blaise Pascal. Les conditions expérimentales utilisées et les spécificités du noyau ^{19}F sont reprises dans le **Tableau 23**.

Tableau 23. Conditions expérimentales utilisées et spécificités du noyau ^{19}F

Noyau	**Spin nucléaire I**	**Abondance isotopique (%)**	**Fréquence de résonance (MHz)**	**Sensibilité relative**	**Référence externe**	**Séquence-condition π/s – acquisition– D_1**
^{19}F	1/2	100.00	282.2	0.83	$CFCl_3$	D_1 = 3 s Statique MAS

Contrairement à la RMN du liquide, pour laquelle le mouvement moléculaire rapide moyenne les interactions dipolaires et l'anisotropie de déplacement chimique, celles-ci dominent les mécanismes de relaxation nucléaire dans les solides, se traduisant par un élargissement et une déformation importante des spectres. En RMN du fluor 19, le couplage dipolaire domine généralement.

1.2 Spectroscopie XPS

1.2.1 Le principe

Les mesures ont été effectuées sur la chambre d'analyse XPS comprenant en particulier un analyseur hémisphérique VG Scienta modèle SES 2002 , une source XPS monochromatisée de rayons X (AlK_α : hν = 1486.6 eV) et un canon à électrons pour l'analyse des échantillons non conducteurs.

La spectrométrie photoélectronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour *X-Ray photoelectron spectrometry*) est une technique d'analyse basée sur l'émission photoélectronique. L'échantillon est irradié par une source de rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation des atomes par un effet photoélectrique. La démarche consiste à mesurer l'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons. Le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée est alors obtenu. Chaque photon X

incident possède la même énergie (hν) puisque le faisceau est monochromatique. On rappelle que h définit la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde lumineuse incidente.

Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique. Le spectre en énergie cinétique met alors en évidence des pics. L'énergie de liaison résultante peut être déterminée par la relation d'Einstein (équation **(8)**).

$$\mathbf{E_L = h\nu - E_C} \qquad \textbf{(8)}$$

Avec : E_L : l'énergie de liaison (en J) ;

E_C : l'énergie cinétique électronique (en J) ;

h : constante de Planck (en $J.s^{-1}$) : ~ $6{,}0260755.10^{-34}$;

ν : la fréquence de radiation (en s^{-1}).

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome. L'information chimique provient quant à elle des petits déplacements des pics XPS correspondant à la variation d'énergie entre les couches de valence (**Figure 103**).

Cette analyse permet d'accéder à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur voisine de 10 nanomètres. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en basant sur l'intégrale des pics.

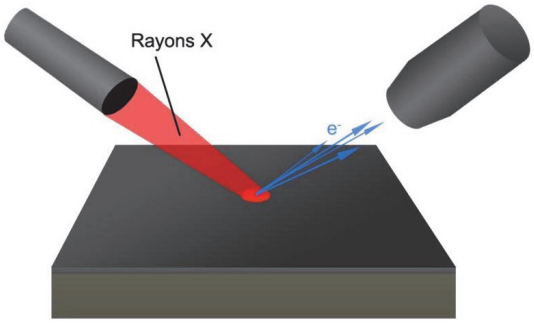


Figure 103. Principe de la spectrométrie photoélectronique par rayons X

1.2.2 L'influence de la structure et de l'environnement chimique

L'énergie de liaison d'un électron ne dépend pas seulement du numéro atomique et de l'orbitale impliquée, mais aussi de la structure électronique et de l'environnement de l'atome étudié. On désigne cet effet par le terme de « déplacement chimique », il s'agit d'un déplacement énergétique par rapport à la valeur dans l'élément pur. Ainsi l'analyse du spectre

XPS permet d'accéder à des informations structurales sur le matériau. Par conséquent, l'analyse XPS permet de déterminer la nature chimique des éléments constitutifs du matériau mais aussi des concentrations relatives de ces différents éléments.

1.3 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman (du nom de Sir C.V. Raman, prix Nobel de physique en 1930) est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires et ainsi complémentaire à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR).

1.3.1 Principe

La spectroscopie Raman correspond à la diffusion inélastique de lumière par les molécules, c'est à dire à la diffusion impliquant l'échange d'énergie lumière-matière. En effet, la lumière diffusée par molécules contient des photons dit Rayleigh, majoritaires, dont l'énergie hv ($v = 1/\lambda$) est égale à celle de l'excitation $hv_{diff} = hv_0$, mais également des photons Raman, beaucoup moins nombreux, dont l'énergie est modifié par des transitions vibrationnelles moléculaires : $hv_0 - hv_{vib}$ (photons Raman Stokes) et $hv_0 + hv_{vib}$ (photons Raman anti-Stokes). Etant de plus forte probabilité (intensité), la composante Raman Stokes est utilisée par défaut en analytique. Par la nature du phénomène de diffusion de lumière, la diffusion Raman (RS comme Raman scattering) est observable avec les longueurs d'onde d'excitation (source laser) allant de l'UV au proche IR, en passant par le visible.

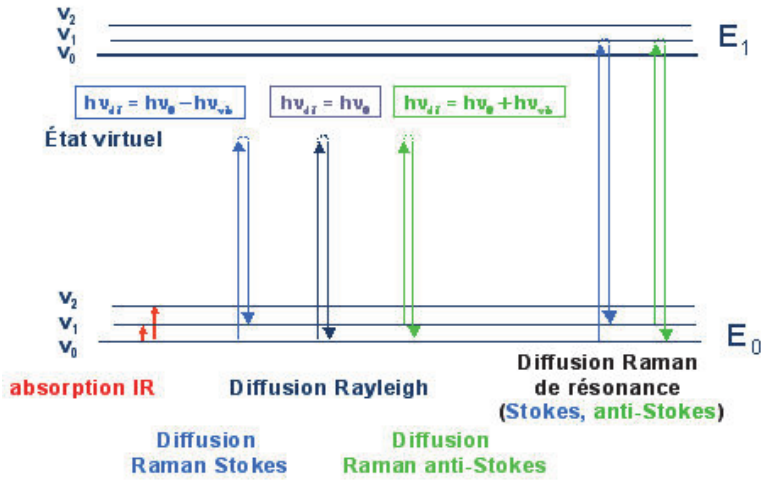


Figure 104 – Différentes transitions devant l'état fondamental à l'état excité par interaction lumière-matière

1.3.2 Applications

La spectroscopie de diffusion Raman permet de caractériser de manière non-destructive la structure moléculaire et la composition chimique des échantillons à l'état solide, liquide ou gazeux, sans exiger de préparation particulière. La spectroscopie Raman peut servir à étudier l'organisation moléculaire, la cristallinité, les contraintes, les propriétés électroniques, etc. La complémentarité avec l'IR consiste en meilleure détection des vibrations en provenance de groupements peu polaires, par exemple C=C, S-S, etc.

Les mesures Raman sont réalisables sur des échantillons macroscopiques ou microscopiques, au moyen d'un microspectromètre Raman. Ce dernier, muni d'un dispositif de balayage laser, permet la réalisation de cartographie chimique/structurale.

1.3.3 Spécifications

Surface analysée : d' un micromètre (microscope Raman confocal) à quelques mm (balayage)
Résolution latérale : ~ 0,5 micromètre (microscope Raman confocal, domaine du visible)
Résolution axiale : < 5 micromètres (microscope Raman confocal, domaine du visible)
Seuil de détection : 5 % volumique
Quantification : +/- 10 % volumique
Temps d'analyse : le plus souvent 0,5-2 minutes, mais peut être inférieur à une seconde ou supérieure à une heure.

Etant liée à un phénomène d'une faible probabilité, la spectroscopie Raman est une technique peu sensible, surtout en solution : concentrations analysables sont de l'ordre 0,1 mol/l. La technique de résonance RRS est environ 10^3 fois plus sensible. En revanche, la technique de diffusion Raman exaltée de surface (DRES ou SERS, comme surface-enhanced Raman scattering) peut procurer un gain de sensibilité de l'ordre de 10^6 fois et plus, égalisant ainsi la sensibilité de fluorescence et permettant la détection de traces. L'approche DRES ou SERS ne demande pas d'instrumentation particulière, mais exige la maîtrise d'utilisation de substrats exaltants. En effet, la DRES ne se produit que pour les molécules se trouvant au voisinage des surfaces métalliques appropriées (nanoparticules, électrodes microscopiquement rugueuses ou films de métaux nobles, comme Ag et Au).

1.4 Spectroscopie Infrarouge à Tranformée de Fourier (IRTF)

Le principe de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître

les fonctions chimiques présentes à la surface ou au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, pour un matériau de composition chimique et de structures données, un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques vont permettre de le caractériser. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie un rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source. La nécessité de réaliser de telles analyses sur des films, matériaux polymères notamment, a permis le développement de nouveaux types de montage tels que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR). Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice et de se focaliser sur l'analyse chimique de la surface du matériau, contrairement à l'IR classique en mode transmission qui traite le volume dans son ensemble. Le montage en mode ATR requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon. L'analyse en transmission est possible via l'utilisation d'un support d'analyse spécifique permettant au faisceau de traverser directement l'échantillon.

Le spectromètre utilisé pour enregistrer l'ensemble des spectres, aussi bien en mode ATR qu'en mode transmission, est un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 5700. Le module d'enregistrement est interchangeable directement sur l'appareil. Les spectres sont enregistrés dans le domaine spectral entre 400 et 4000 cm^{-1}. La résolution spectrale est fixée à 4 cm^{-1} avec 128 accumulations.

1.5 Microscopie MEB

1.5.1 Le principe

Le microscope électronique à balayage couplé à un système de microanalyse par dispersion d'énergie (MEB/EDS) est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'études ou d'expertises de matériaux. Il permet de fournir des informations rapides sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement se base sur l'utilisation d'un canon thermoélectronique : un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une cathode d'hexaborure de lanthane (LaB_6). Il est attiré par une anode et accéléré par une tension d'accélération modulable pour venir percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant 2 axes perpendiculaires après avoir traversé des lentilles

électromagnétiques et des bobines déflectrices. Au contact avec le faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergies différentes.

Dans le cas du microscope électronique à balayage seul, les signaux récupérés sont composés (**Figure 105**) :

- d'électrons dits « **secondaires** » de faible énergie (inférieure à 50 eV) provenant de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres). Les électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie ;

- d'électrons dits « **rétrodiffusés** » d'énergie cinétique élevée (supérieure à 50 eV) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les électrons rétrodiffusés fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.

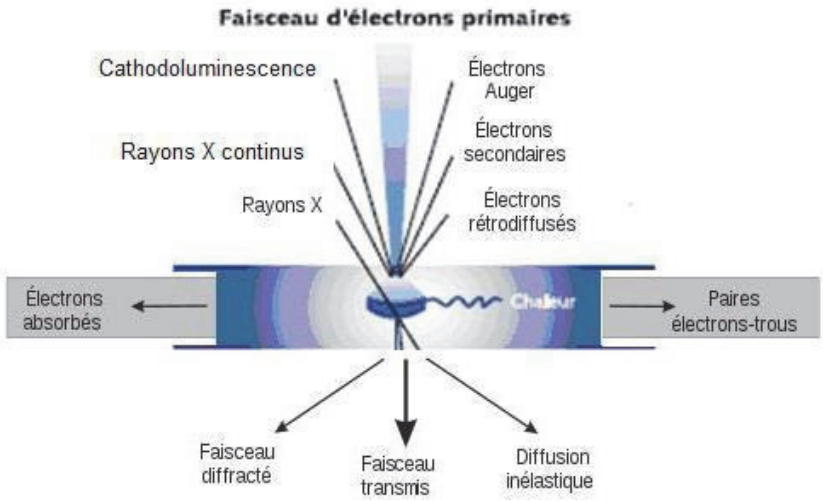


Figure 105. Schéma des interactions entre le faisceau électronique et l'échantillon.

Parmi les autres signaux réémis de couches plus ou moins profondes de l'échantillon, on peut par exemple citer :

i. les électrons Auger donnant des renseignements sur les premières couches atomiques de la surface ;

ii. les photons X qui donnent la composition élémentaire de l'échantillon au point d'impact avec le faisceau et qui proviennent d'une profondeur de plusieurs microns ;

iii. les paires électrons-trous ;

iv. la cathodoluminescence.

1.5.2 L'enregistrement des images MEB

Comme nos échantillons polymères sont peu conducteurs voire isolants, des électrons s'accumulent lors de l'observation sur la surface et ne sont pas évacués ; cela provoque une surbrillance qui gêne l'observation (on dit alors que « l'échantillon charge »). Nous avons travaillé avec un vide partiel, de quelques Pa à quelques milliers de Pa (contre 10^{-3} à 10^{-4} Pa en conditions habituelles), avec une intensité de faisceau moins forte. Pour atténuer ce phénomène de « charge », nos échantillons ont été « métallisés » par un dépôt d'une couche de carbone pour rendre la surface conductrice et pouvoir enregistrer les images dans des conditions adaptées. Les images présentées dans ce manuscrit ont été obtenues grâce à deux MEB :

1. un MEB de la marque JEOL, *JSM5910 LV* équipé d'un détecteur EDS *Bruker EDS/SDD XFlash 5030*, fonctionnant sous vide partielle (LV) à un courant de 10 kV, avec une WD de 18,8 m et un Z de 20 mm. Cet appareil a été utilisé au sein du Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) pour enregistrer l'ensemble des cartographies.

2. un MEB ZEISS *SUPRA 55VP FEG* (source à effet de champ type Shottky) à pression variable avec des détecteurs de type SE, In lens, VPSE et 4QBSD, fonctionnant entre 1 et 5 kV, accessible au Centre d'Appui et de Stimulation de l'Industrie par les Moyens de l'Innovation et de la Recherche (2MATECH) à Aubière. Les clichés ont été enregistrés à une WD de 5 mm.

2 Annexe 2 : Exfoliation par choc thermique

2.1 Analyses XPS pour les quatre éléments présents au sein du matériau CT-650

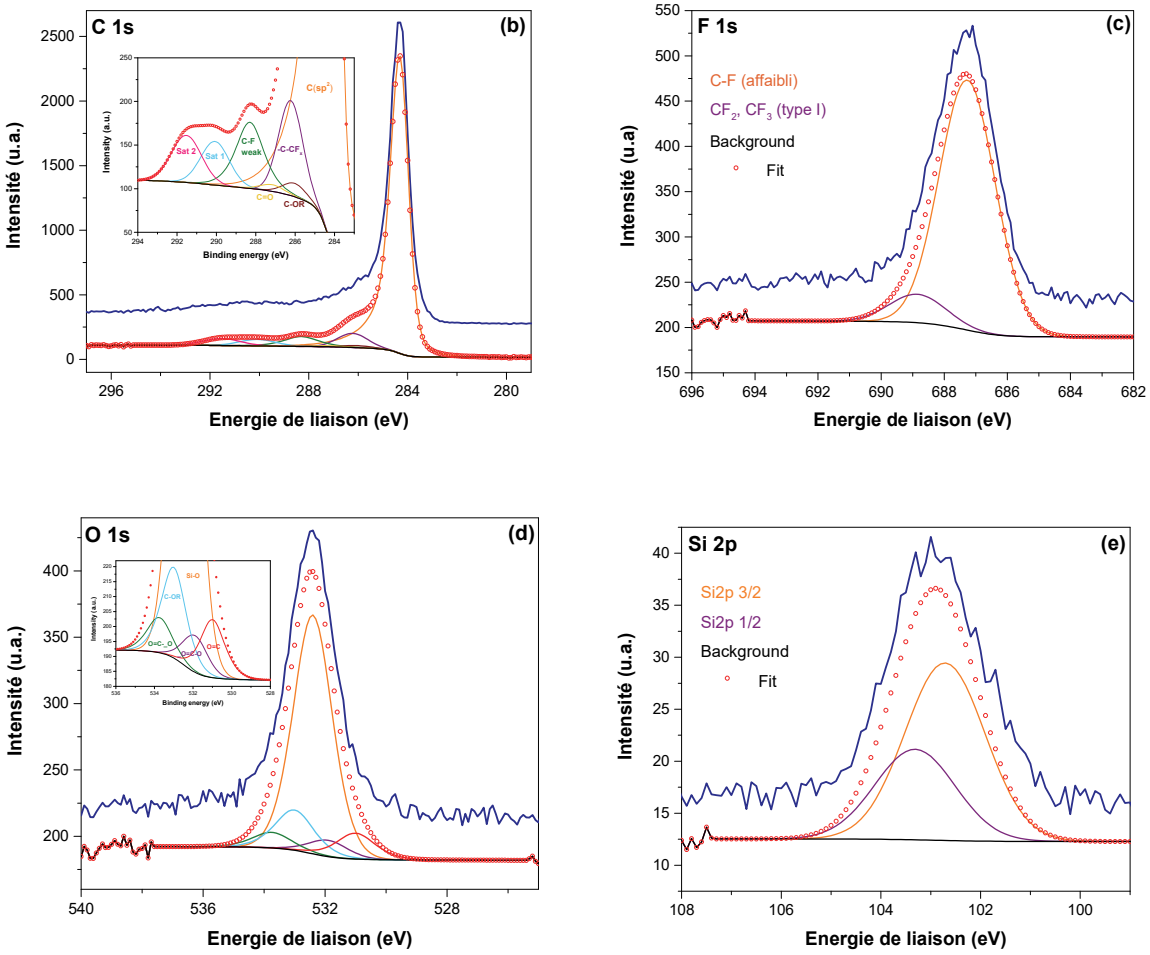


Figure 106 – Spectres haute résolution pour les atomes (b) C1s, (c) F1s, (d) O1s et (e) Si2p de l'échantillon exfolié thermiquement CT-650

2.2 Mise en evidence du changement des positions en fonction de la compensation via un canon à électrons

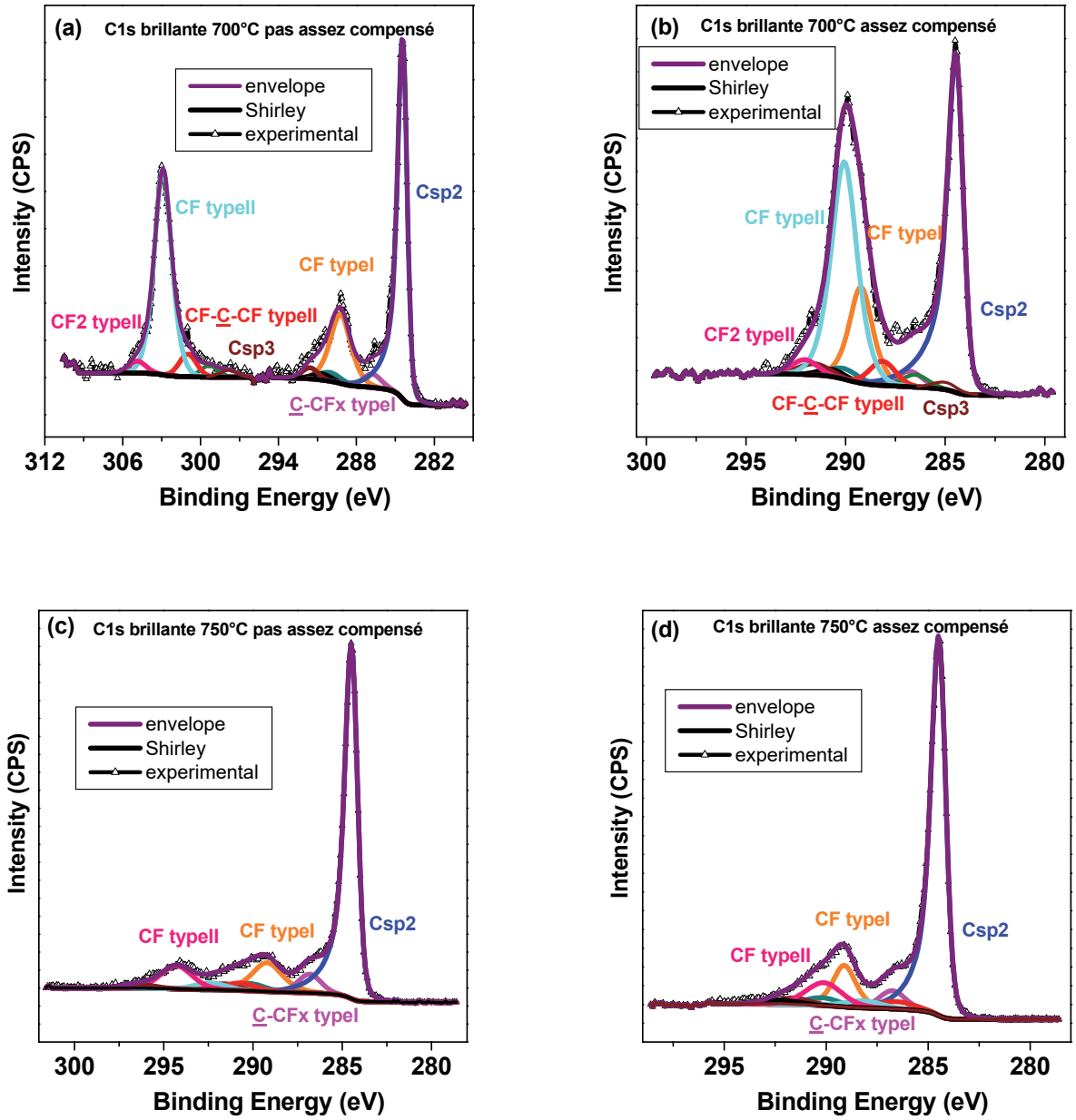


Figure 107 - a) C1s avec un canon à électron pas assez compensé et (b) assez compensé pris à700°C. c) C1s avec un canon à électron pas assez compensé et (d) assez compensé pris à 750°C sur la zone brillante.

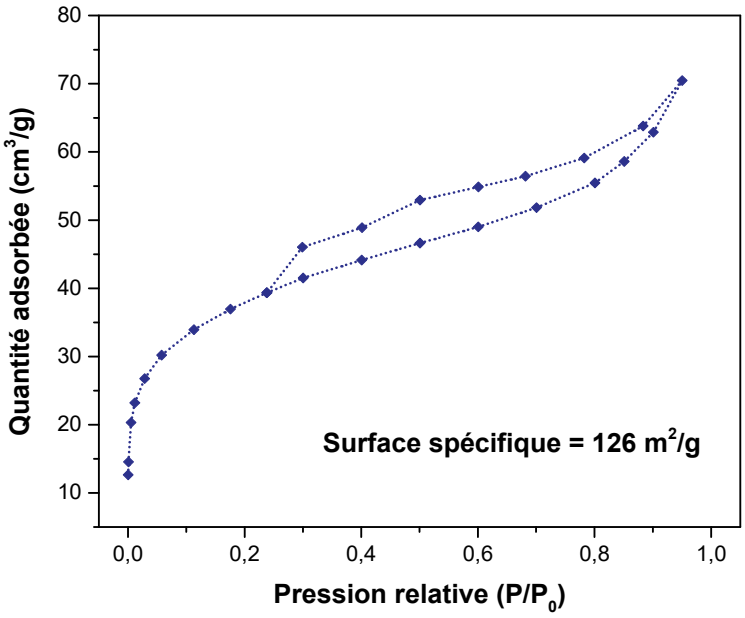


Figure 108 – Isotherme d'adsorption/désorption de N_2 à 77K pour l'échantillon exfolié CT-650

3 Annexe 3 : Exfoliation par voie électrochimique pulsée

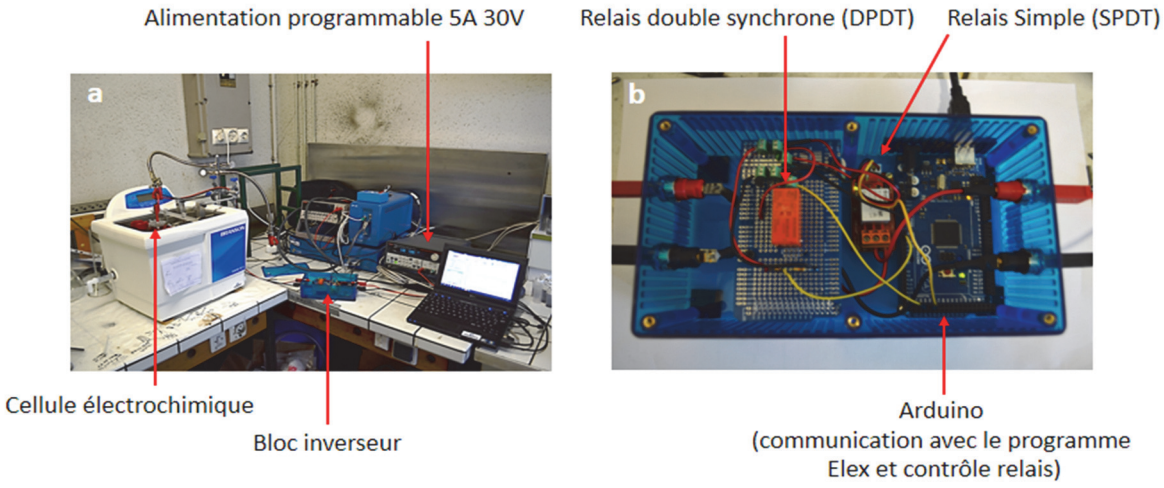


Figure 109 – Aperçu du dispositif d'exfoliation électrochimique, avec l'alimentation programmable et le boitier inverseur Arduino connecté au moniteur, et pilotable via une interface dédiée

4 Annexe 4 : Exfoliation par voie laser femtoseconde

4.1 Exfoliation de graphite fluoré par laser sous liquide

Cette partie de l'étude s'inscrit dans une perspective de produire à plus grande échelle des matériaux graphéniques fluorés, avec une difficulté dans le protocole expérimental moins importante que pour l'exfoliation transversale. La facilité de mise en œuvre, mais aussi d'obtention de matériaux intéressants par ablation laser sous eau est un réel avantage, malgré l'obtention d'une variété d'espèces carbonées [1].

Malgré les propriétés d'hydrophobie induites par la présence de fluor sur le précurseur graphitique, la mouillabilité suffisante devrait promouvoir les phénomènes de cavitation mis en avant dans ce type de synthèse, combiné des interactions de van der Waals affaiblies.

4.1.1 Principe de l'ablation laser en phase liquide (PLAL)

Depuis quelques années, le développement des nanosciences, mais aussi des nanotechnologies, a poussé la communauté scientifique à développer des méthodes de synthèse, et surtout des dispositifs capables d'élaborer et d'explorer le monde du « nano ». Combiné à cela le développement des lasers, de plus en plus puissants, mais surtout avec des durées d'impulsion extrêmement courtes, des perspectives de synthèse de nanoparticules par ablation laser ont alors émergé, en mettant en avant l'interaction lumière/matière.

L'ablation laser en phase liquide, désignée par PLAL, se présente comme une méthode attractive, avec des spécificités intéressantes et surtout difficilement accessibles par d'autre méthodes de synthèse, qu'elles soient physiques ou chimiques. En plus de sa rapidité, elle permet d'élaborer des nanoparticules dans une gamme relativement importante de matériaux, pour obtenir in fine des propriétés diverses. Son adaptabilité à différents types de matériaux et sa mise en œuvre dans différents solvants lui confère des propriétés intermédiaires entre les voies de synthèses physiques et chimiques.

Le liquide a une grande influence dans la thermodynamique, l'évolution du plasma mais aussi la formation des particules en solution. Il va confiner la bulle de plasma formée, en générant ainsi de hautes pressions et températures, pouvant peut être expliqué la synthèse des particules de diamant par exemple [2, 3]. Ceci constitue une différence très importante entre l'ablation laser d'un solide dans un liquide et sous vide, ou sous pression contrôlée de gaz. La compréhension des processus physiques et chimiques intervenant lors de l'ablation laser en liquide est un sujet très mal connu.

L'évolution d'un plasma généré lors du couplage du faisceau laser et la cible de matériau est grandement influencée par son environnement. Ainsi, les processus intervenant lors de l'évolution du plasma dans un liquide sont complètement différents de ceux dans un environnement sous vide ou gazeux. Il est donc important de comprendre les aspects physico-chimiques impliqués dans un plasma par le confinement du liquide. On peut distinguer cinq grandes étapes mises en jeu lors de la formation d'un plasma et illustrées dans la **Figure 110** se résumant par : la formation d'un plasma, puis d'une bulle de cavitation autour du plasma, l'expansion de la bulle seule, l'effondrement de la bulle de cavitation et pour finir l'éjection de matière dans le liquide.

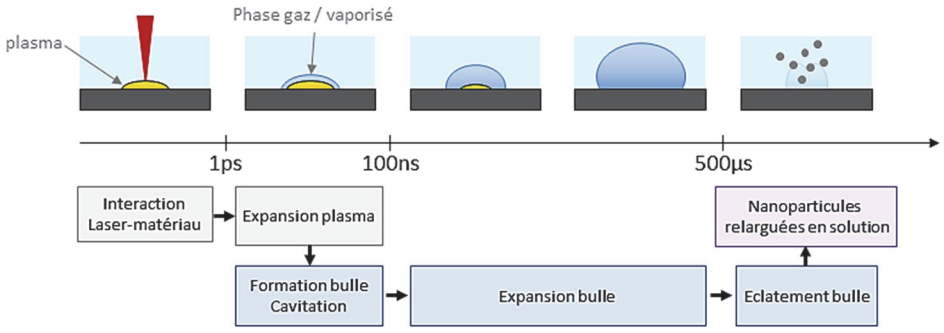


Figure 110 - Illustration du phénomène de cavitation par ablation laser sous liquide

Lorsque le faisceau laser atteint la cible immergée dans un liquide, un jet de particules est éjectée de la cible pour former un plasma sous forme de panache (pendant quelques centaines de ns après l'impulsion laser). Au bout de quelques millisecondes, le plasma s'éteint

pour laisser place à la formation d'une bulle de cavitation. Cette dernière va ensuite s'étendre en volume avant de s'effondrer après une durée de vie de l'ordre de 500 µs. Cet effondrement conduit à la libération d'une quantité de matière dans la solution pour des éventuelles réactions chimiques avec les molécules présentes dans le liquide. La présence du liquide entraine le confinement du plasma, et le pousse dans un état thermodynamique différent de celui d'un plasma induit par une ablation laser sous vide ou en milieu gazeux. Par la suite, les particules constituant le plasma vont évoluer et peuvent réagir dans le plasma, dans l'interface solide-liquide et éventuellement dans le liquide [4, 5]. En présence de ce liquide, une partie du plasma se dépose sur la surface de la cible de matériau pour l'obtention d'une cible revêtue et l'autre partie se disperse dans le liquide pour une seconde étape de croissance des particules [5]. Générée lors de l'expansion du plasma, l'onde de choc va conduire à une pression supplémentaire dans le plasma induit par laser. Ainsi, l'augmentation de la pression du plasma par l'onde de choc mène à une augmentation de température et densité du plasma.

4.1.2 Rappels sur le précurseur fluoré utilisé

Pour l'étude de l'ablation sous eau de graphite fluoré, le précurseur choisi correspond à celui possédant un rapport F/C de 0,3, utilisé pour l'étude d'exfoliation par voie électrochimique pulsée. Ce précurseur, disponible en plus grande quantité, permettrait de travailler sur des surfaces plus importantes, avec une stratégie d'ablation dynamique, c'est-à-dire par réalisation de structures linéaires, différent d'une irradiation continue en profondeur. Même si la répartition des atomes de fluor est volumique et homogène dans cet échantillon fluoré pendant des temps longs, le but est quand même de maximiser la probabilité de présence de zones fluorées, et donc de travailler sur toute la surface, mais aussi sur les premières dizaines de microns de l'échantillon.

Des essais avec le précurseur hautement fluoré ont aussi été réalisés, en milieu aqueux, mais ne seront pas présentés dans ce manuscrit, par manque de données concernant la caractérisation du matériau.

4.1.3 Essais d'exfoliation sous flux d'eau

Afin de réaliser la synthèse de particules carbonées à partir de graphite, fluoré ou non, l'échantillon a été placé dans la cellule spécifique développée au laboratoire. Adaptée en mode liquide, la cellule a été combinée à une pompe péristaltique afin de faire circuler un flux constant de liquide dans les tubulures flexibles au travers du montage global (fixé à 20 mL/min). L'idée ici est d'avoir une vitesse suffisamment rapide pour avoir un temps de séjour sous l'objectif énergétique faible, tout en promouvant le déplacement rapide des particules.

Pour se faire, de l'eau ultra pure a été utilisée pour s'affranchir de la présence de toute trace d'éléments non souhaités.

De plus, pour des raisons de quantité in fine de matériau, il a été décidé de partir sur une stratégie en circuit fermé, dans le but de concentrer le plus possible le milieu aqueux en particules, au détriment de possibles réactions parasites pouvant être induites par une surexposition sous le laser.

Quel que soit le précurseur utilisé pour l'expérience, des structures linéaires ont été réalisées à la surface, semblables à celles développées lors de l'étude de réduction.

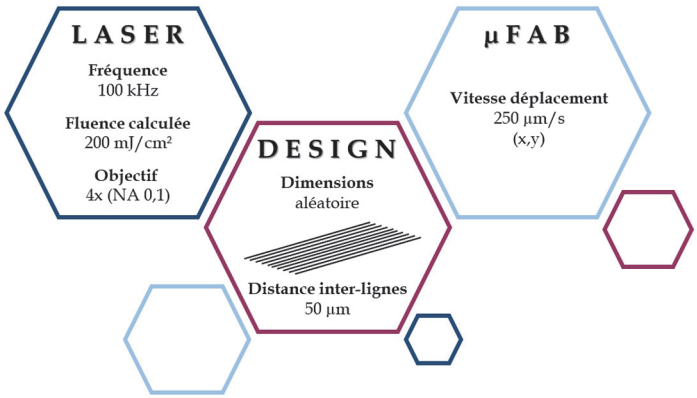


Figure 111 - Résumé des paramètres expérimentaux appliqués pour l'essai ablation en phase liquide de précurseurs graphitiques à basse fréquence

Durant les expériences, la formation d'une multitude de fines bulles après le passage du laser est clairement visible, avec un changement de couleur de la surface synonyme d'ablation. La solution se trouble rapidement, avec une quantité de particules en suspension non négligeable, quel que soit le matériau.

4.1.4 Propriétés physico-chimiques du matériau issu de l'exfoliation

Afin de mettre en évidence la structure des particules synthétisées, mais aussi leur morphologie, des analyses par spectroscopie Raman mais aussi microscopie MEB ont tout d'abord été menées. Pour cela, une partie de la suspension a été évaporée sur lame de verre, à 80 °C, pour ensuite analyser directement (Raman) ou par transfert sur scotch carbone (MEB).

Tout d'abord, la spectroscopie Raman informe sur la structure intrinsèque des deux composés obtenus, et dévoile une différence entre les deux (**Figure 112**). D'un côté, il apparait clair que l'ablation sous eau pure d'une cible fluorée aboutit sur un matériau semblable à ceux caractérisés dans les études antérieures, avec des bandes D et D' pour les défauts en présence, mais surtout une bande 2D isotrope (déconvolution non présentée). Néanmoins, lorsque la

cible est purement carbonée, la structure semble plus désorganisée, avec des nanoparticules de graphite ou de graphène.

Les phénomènes de cavitation et de formation des bulles semblent diverger avec la présence de fluor au sein de la matrice, avec des particules plus fines en termes de nombre de feuillets. Ceci peut être partiellement expliqué par le fait que le caractère hydrophobe induit par le fluor vient limiter la formation de la bulle, et de la pénétration de l'eau dans la porosité et les espaces interfeuillets, ce qui rend l'expulsion de matière peut être plus confinée, plus contrôlée.

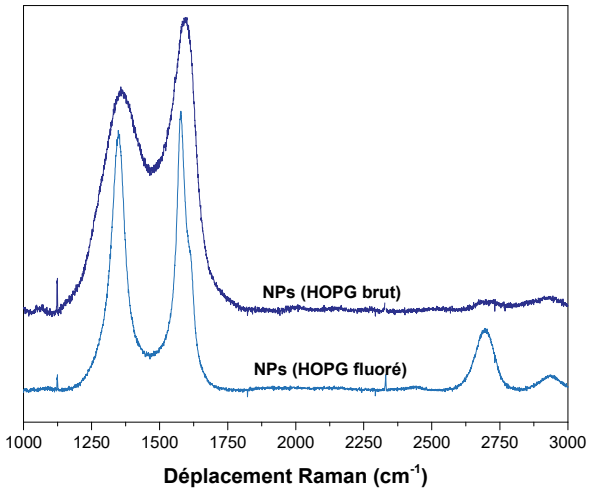


Figure 112 – Comparaison des spectres Raman entre les nanoparticules obtenues par PLAL dans l'eau pure pour deux précurseurs différents (514 nm)

Les analyses par MEB des deux échantillons, qu'ils proviennent d'un précurseur fluoré ou non, soulignent l'échelle nanométrique des particules obtenues par cette méthode (**Figure 113**). Ce résultat, en accord avec les résultats déduits de l'analyse précédente, vient confirmer la possibilité de générer des nanoparticules de carbone, graphite ou graphène, fluoré ou non, grâce à l'irradiation laser femtoseconde en milieu aqueux. L'aspect « roses des sables » souligné par les clichés confirme donc les résultats que l'on peut retrouver dans la littérature.

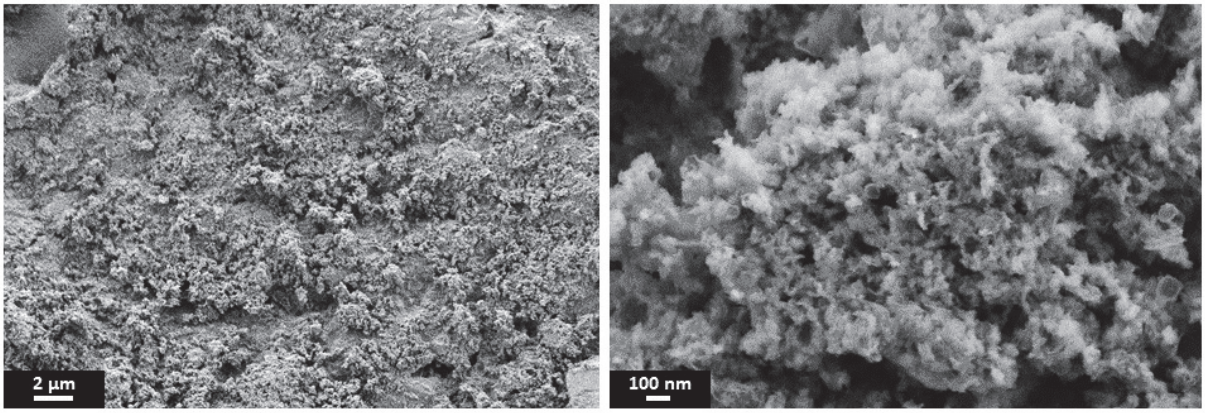


Figure 113 – Clichés MEB de nanoparticules de carbone obtenues par méthode PLAL à partir d'une cible d'HOPG dans l'eau pure

[1] Russo, P., Hu, A., Compagnini, G. et al., *Femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite: a green route for large-scale production of porous graphene and graphene quantum dots.* Nanoscale, 2014. **6**(4): p. 2381-2389.

[2] Pearce, S.R.J., Henley, S.J., Claeyssens, F. et al., *Production of nanocrystalline diamond by laser ablation at the solid/liquid interface.* Diamond and related materials, 2004. **13**(4-8): p. 661-665.

[3] Amans, D., Chenus, A.-C., Ledoux, G. et al., *Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids.* Diamond and related materials, 2009. **18**(2-3): p. 177-180.

[4] Kumar, B., Yadav, D.,Thareja, R.K., *Growth dynamics of nanoparticles in laser produced plasma in liquid ambient.* Journal of applied physics, 2011. **110**(7): p. 074903.

[5] Yang, G.W., *Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals.* Progress in materials science, 2007. **52**(4): p. 648-698.

Résumé

Sa conductivité électronique ou encore sa transparence optique sont autant de propriétés physico-chimiques singulières du graphène qui expliquent le nombre accru de méthodes d'exfoliation de précurseurs graphitiques développées pour l'obtention de ce matériau. Pour palier à l'utilisation d'un oxyde de graphite/graphène caractérisé par une chimie de surface mal maitrisée, des graphites fluorés, de cristallinité mais aussi de concentration en fluor variables, ont été préparés par fluoration de graphite sous fluor moléculaire pur après optimisation des paramètres. Les précurseurs, que ce soit par fluoration dynamique ou statique, ainsi obtenus ont été caractérisés finement : diffraction des rayons X, spectroscopies IR et Raman et leur texture sondée par Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission. Suite à cela, trois méthodes d'exfoliation ont été mises en place, basées sur des mécanismes différents : i) une exfoliation par choc thermique, déjà connue mais dont les mécanismes de décomposition ont été affinés dans cette étude, ii) une exfoliation en voie liquide, avec l'utilisation pour la première fois d'un graphite fluoré pour la synthèse de graphène fluoré multifeuillets par voie électrochimique pulsée, et enfin iii) une méthode originale, peu conventionnelle, basée sur l'interaction laser femtoseconde/graphite hautement fluoré pour induire des mécanismes de réduction contrôlée, et surtout d'exfoliation de la matrice. Ces méthodes ont permis de mettre en évidence l'intérêt de la présence de fluor dans la course actuelle pour la synthèse de graphène, et ont montré l'obtention de matériaux graphéniques, possédant une fonction résiduelle fluorée intéressante pour certaines applications.

Mots clés : Graphite, graphite fluoré, fluoration, IR, Raman, MEB, exfoliation thermique, exfoliation électrochimique, interaction laser femtoseconde, graphène fluoré

Abstract

Its electronic conductivity or its optical transparency are unequaled physicochemical properties of graphene which explain the increased number of exfoliation methods based on graphitic precursors to obtain this material. To overcome the use of a graphite/graphene oxide characterized by a poorly controlled surface chemistry, graphite fluorides, with variable crystallinity and also fluorine concentration, were prepared by fluorination of graphite under pure molecular fluorine atmosphere after optimization of the process parameters. The obtained precursors, whether by dynamic or static fluorination, were characterized : X-Ray diffraction, FTIR and Raman spectroscopies for the structure, and their texture probed by Scanning and Transmission Electron Microscopy. After that, three methods of exfoliation were developed, based on different mechanisms: i) a thermal shock, already known but decomposition mechanisms were refined in this study, ii) an exfoliation within liquid medium by pulsed electrochemical treatment, using for the first time a fluorinated graphite for the synthesis of few-layered fluorinated graphene and finally iii) an unconventional method, based on the interaction between femtosecond laser and highly fluorinated graphite to induce mechanisms like controlled reduction, and especially for this study exfoliation of the matrix. These methods have permit to highlight the interest of fluorine in the current race for the synthesis of graphene, and have shown the production of graphene materials, having an interesting fluorinated residual functionalization for some applications.

Keywords : Graphite, graphite fluorides, fluorination, FTIR, Raman, SEM, thermal shock, electrochemical exfoliation, femtosecond laser interaction, few layered fluorinated graphene